

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis COT

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SULFATES DOUBLES DE SODIUM ET DE
CUIVRE II OU DE MANGANÈSE II.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1966 devant la Commission d'examen.

MM. POTIER

FALGUEIRETTES

MAURIN

SILBER

Président.

} *Assesseurs.*

Invité.

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1967

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis COT

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SULFATES DOUBLES DE SODIUM ET DE
CUIVRE II OU DE MANGANÈSE II.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1966 devant la Commission d'examen.

MM. POTIER	<i>Président.</i>
FALGUEIRETTES	} <i>Assesseurs.</i>
MAURIN	
SILBER	<i>Invité.</i>

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES.

ASSESEURS : R. JOUTY,

J. FALGUEIRETTES.

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS.

PROFESSEURS HONORAIRES : R. JACQUES,

M. CASTERAS,

E. CARRIÈRE,

E. TURRIÈRE,

J. SOULA,

G. DENIZOT,

J. GRANIER.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. MOUSSERON.....	Chimie organique.	R. JOUTY.....	Physique.
L. EMBERGER.....	Botanique.	P. DUMONTET.....	Physique.
Ch. BOUHET.....	Physique.	R. LEGENDRE.....	Zoologie.
P. MATHIAS.....	Zoologie et Biologie générale.	I. ASSENMACHER.....	Physiologie animale.
J. P. ROIG.....	Physique.	A. CASADEVALL.....	Chimie organique.
P. CHATELAIN.....	Minéralogie et Cristallographie.	B. PISTOULET.....	Physique.
M ^{lle} O. TUZET.....	Zoologie.	Ch. ROUMIEU.....	Analyse supérieure.
M ^{lle} G. CAUQUIL.....	Chimie.	A. POTIER.....	Chimie minérale.
G. COUCHET.....	Mécanique supérieure.	R. LAFONT.....	Physique.
J. SALVINIEN.....	Chimie physique.	R. JACQUIER.....	Chimie.
M ^{lle} A. M. VERGNOUX.....	Physique.	J. FALGUEIRETTES.....	Minéralogie.
J. AVIAS.....	Géologie.	M ^{me} J. CHARLES.....	Mathématiques.
P. VIELES.....	Chimie.	P. CAILLON.....	Physique.
J. RABINOVITCH.....	Physique (C. S. U. P.).	J. ROUZAUD.....	Chimie.
E. KAHANE.....	Chimie biologique.	Ch. SAUVAGE.....	Botanique.
J. J. MOREAU.....	Mécanique rationnelle.	H. CHRISTOL.....	Chimie (E. N. S. I.).
B. CHARLES.....	Mathématiques pures.	A. MARTINEAU.....	Mathématiques.
J. MOTTE.....	Biologie végétale.		

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M ^{me} M. L. DE POUQUES.	Botanique (C. S. U. P.).	P. DEMANGEON.....	Géologie.
P. MURAUOR.....	Géophysique appliquée.	A. BONNET.....	Botanique.
M ^{me} M. LAFON.....	Mathématiques.	A. SAVELLI.....	Physique.
M. MATTAUER.....	Géologie.	G. DELOUPY.....	Physique.
G. TOURNÉ.....	Chimie.	L. GRAMBAST.....	Botanique.
L. TUZET.....	Zoologie (C. S. U. P.).	J. P. LAFON.....	Mathématiques.
J. RÉMY.....	Géologie.	M ^{me} Ch. DUBOUL-RAZAVET.	Géologie (C. S. U. P.).
M ^{me} G. VERNET.....	Biologie animale.	E. GROUBERT.....	Physique.
H. ANDRILLAT.....	Astronomie.	M ^{me} H. GUASTALLA.....	Biologie physicochimique.

MAITRES DE CONFÉRENCES

A. STEINER.....	Psychophysiologie.	M ^{lle} A. BAILLETTE.....	Mathématiques (C. S. U. P.).
G. LAMATY.....	Chimie.	N. ROBY.....	Mathématiques (C. S. U. P.).
R. GAUFRES.....	Chimie.	P. MOLINO.....	Mathématiques.
F. PROUST.....	Géologie.	M ^{lle} N. PIREYRE.....	Physiologie végétale.
A. BASSOMPIERRE.....	Physique.	L. CECCHI.....	Physique.
R. MARTY.....	Physiologie animale.	F. DURAND.....	Chimie (C. S. U. P.).
M. MAURIN.....	Chimie.	G. BOUGNOT.....	Physique.
J. J. SOULIER.....	Chimie (C. S. U. P.).	Y. GUITTON.....	Physiologie végétale (C.S.U.P.).
J. PARIS.....	Biologie animale (C. S. U. P.).	F. BOMBRE.....	Physique (C. S. U. P.).

CHARGÉS D'ENSEIGNEMENT

M. LEFRANC..... Mathématiques.

| A. STURER..... Mathématiques.

SECRÉTAIRE PRINCIPAL : E. SIAU.



A MON MAITRE

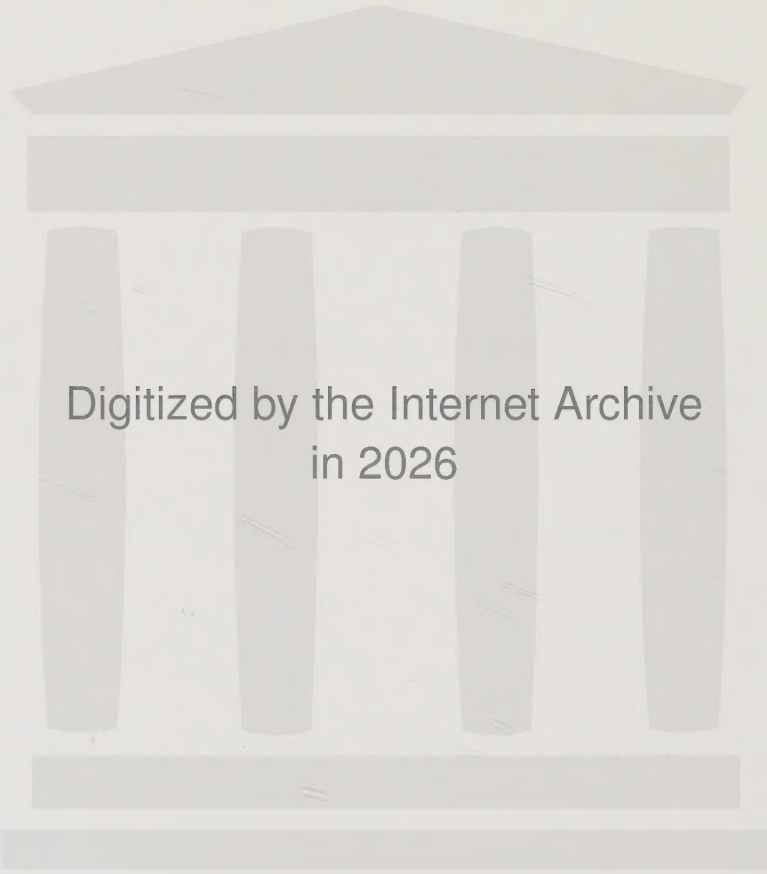
MONSIEUR PIERRE SILBER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Hommage de profonde gratitude.

A MA FEMME

A TOUS LES MIENS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de M. le Professeur Pierre SILBER.

Qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître ma profonde et respectueuse gratitude pour tout ce que je lui dois. Sa bienveillante attention et ses innombrables conseils prodigués avec une délicate simplicité ont été pour moi une aide précieuse.

Ma reconnaissance va également à M. le Professeur MAURIN pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches. Je ne saurais oublier la franche camaraderie et l'esprit d'équipe qu'il a su maintenir parmi les chercheurs de son laboratoire après le départ de notre Maître pour Paris.

Que M. A. CHRÉTIEN, Professeur à la Sorbonne, qui a bien voulu parrainer ce travail, trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je suis tout spécialement reconnaissant à M. le Professeur POTIER pour le grand honneur qu'il me fait d'accepter la présidence du jury de cette thèse et pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie M. le Professeur FALGUEIRETTES d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Le C. N. R. S. m'a permis de poursuivre ces recherches; je lui exprime toute ma reconnaissance.

Que mes camarades trouvent ici mes vifs remerciements pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Contribution à l'étude des sulfates doubles de sodium et de cuivre II ou de manganèse II ⁽¹⁾

par

Louis COT,

Attaché de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique,
Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences de Montpellier
[Professeur P. Silber ⁽²⁾].

INTRODUCTION.

Les deux systèmes ternaires de solubilité $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ se ressemblent : apparition comme phase solide dans chacun d'eux, à côté des sulfates simples, d'un sel double hydraté de formule $\text{Na}_2\text{M}_{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De plus, ces deux sels doubles, avec cuivre et manganèse respectivement, y ont une solubilité congruente et un domaine d'existence d'étendue comparable ([1], [2]) pour une température donnée.

Cette analogie peut surprendre si l'on considère les différences, parfois profondes, entre les propriétés des composés de cuivre II et de ceux du manganèse II; par exemple dans le cas des sulfates $\text{M}_{\text{II}}\text{SO}_4$, degrés d'hydratation, stabilité des différents hydrates, mode de dissociation des sels anhydres sont distincts. Du fait de la position respective des deux éléments « manganèse » et « cuivre » dans la première série de transition de la classification périodique, ces différences devraient être considérées comme normales. On peut se demander alors si l'analogie que font apparaître les systèmes de solubilité signalés plus haut s'étend à d'autres propriétés des deux sulfates doubles considérés.

⁽¹⁾ Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier le 28 juin 1966 pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

⁽²⁾ Nouvelle adresse : Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5^e.

Pour ce qui est des propriétés du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la bibliographie donne quelques indications qualitatives fort imprécises ([3], [4], [5]). Le sel dihydraté $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ semble être resté ignoré. Il en est d'ailleurs ainsi pour l'ensemble des sulfates doubles des cations bivalents d'éléments de transition et de cations alcalins de petits rayons, alors que les « schœnites » ou « sels de Tutton », $(\text{M}_1)_2\text{M}_{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dans lesquels M_1 est un cation alcalin volumineux, ont fait l'objet de travaux nombreux et variés.

Notre étude concerne la thermolyse des hydrates $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et l'examen de leurs produits de décomposition. Les techniques utilisées sont : thermogravimétrie à l'air et sous vide, analyse thermique différentielle, analyses chimique et radiocristallographique, tensiométrie. Lors de la vérification préliminaire de la stabilité thermique des sulfates simples de cuivre et de manganèse, la déshydratation de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'est manifestée avec un aspect cinétique singulier. Un développement particulier y est consacré.

I. — GÉNÉRALITÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

1. Thermogravimétrie.

Pour l'étude des décompositions à l'air, nous avons utilisé une thermobalance Adamel, système Chevenard, à enregistrement graphique; sous vide c'est une thermobalance DAM, système Eyraud-Ugine, à enregistrement continu qui a été employée.

On sait combien l'aspect des thermogrammes est transformé quand la vitesse de chauffe est changée, ou quand le poids de l'échantillon est modifié. L'influence de ces facteurs a été contrôlée dans chaque cas. La plupart de nos résultats sont donnés pour une montée linéaire de la température à 10°C/h . Certaines expériences ont nécessité une vitesse de chauffe de $2,5^\circ\text{C/h}$; d'autres, destinées à isoler des combinaisons intermédiaires à domaine d'existence réduit, ont été terminées à température constante.

2. Analyse thermique différentielle.

La figure 1 schématise notre dispositif. Les porte-échantillons sont des tubes en alumine. Ils reçoivent respectivement 2 à 3 g de substance étalon (alumine cristallisé) et d'échantillon qui entourent les thermocouples chromel-alumel. En position horizontale, des bouchons en alumine maintiennent les produits pulvérulents. Le tout est logé dans les cavités d'un bloc en acier réfractaire NS 30 Ugine solidaire du four. La température du bloc est enregistrée par un potentiomètre type « Speedomax » avec une sensibilité de 2,5 mV. La différence de température entre l'étalon

et la substance étudiée, est enregistrée par un galvanomètre Sefram type « graphispot » et avec une sensibilité de 0,25 mV. Le four, à double enroulement, est commandé par un pyromètre à programme. La loi de chauffe est choisie de manière à assurer, ainsi qu'un effet thermique suffisamment intense pour qu'il soit enregistrable, une bonne reproductibilité des courbes différentielles avec les différents produits examinés.

Notre montage permet un défournement à toute température, et un refroidissement des échantillons qui peuvent ainsi être examinés dans un état proche de celui où ils sont le siège d'un phénomène thermique.

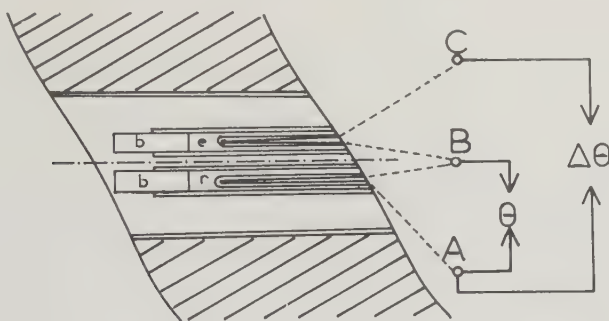


Fig. 1. — Bloc d'analyse thermique.

e, échantillon; *r*, substance de référence; *b*, bouchons;

AB, prise de température du bloc; AC, prise pour l'enregistrement différentiel.

3. Radiocristallographie.

Nous utilisons la méthode des poudres par réflexion avec un diffractomètre C. G. R. type 20.

Avec tous les produits ne renfermant pas de manganèse, le rayonnement K_{α_1} du cuivre donne entière satisfaction. Les conditions d'enregistrement des diagrammes sont les suivantes :

- rayonnement X : CuK_{α_1} , $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$;
- monochromateur courbe de Guinier;
- ouverture de la fenêtre du compteur et des collimateurs : 0,3 et 4 mm respectivement;
- vitesse de rotation de l'échantillon : 1 degré de Bragg en 3 mn ou 1 degré de Bragg pour 5 mn;
- espacement des tops de repérage : 1/10 de degré Bragg;
- comptage : sensibilité en impulsions par seconde : 20;
- inertie en secondes : 10;
- courant de tube : 10 à 11 mA;
- haute tension appliquée : 50 kV.

Avec les produits renfermant du manganèse, une fluorescence importante, due à l'excitation des électrons de la couche K du manganèse par le rayonnement du cuivre, rend préférable l'emploi d'une anticathode d'une autre nature. Le fer convient; la longueur d'onde de son rayonnement K_{α} ($FeK_{\alpha} = 1,9359 \text{ \AA}$) est supérieure à celle relative à la limite d'absorption du manganèse ($\lambda = 1,8964 \text{ \AA}$). Les conditions d'enregistrement des diagrammes de diffraction X sont identiques à celles du rayonnement cuivre sauf :

- rayonnement X : FeK_{α} , $\lambda = 1,9359 \text{ \AA}$;
- haute tension appliquée : 45 kV.

La préparation d'échantillons de composés sensibles à l'humidité atmosphérique s'effectue en « boîte sèche ». Ces composés sont soumis au rayonnement X dans des porte-échantillons spéciaux, sous pellicule de polyéthylène. Les précautions à prendre, les vérifications indispensables, les réglages de l'installation ont déjà été décrits ailleurs [6].

Pour les diagrammes Debye-Scherrer nouveaux, nous rassemblons dans des tableaux les distances réticulaires d , en angströms, et les intensités relatives I_r correspondantes. Ces dernières sont chiffrées en prenant 100 pour la hauteur au-dessus du fond continu du pic le plus intense, et en donnant pour les autres le pourcentage de leur hauteur par rapport à celle de référence. Les valeurs des tableaux sont des moyennes d'intensités relatives sur plusieurs diagrammes enregistrés avec des échantillons de préparation distincte.

4. Tensiométrie.

Les techniques expérimentales sont identiques à celles employées par Maurin [6] au même laboratoire. En particulier, pour l'hydratation isotherme en vase clos, la source de vapeur d'eau est une solution sulfurique dont on modifie la concentration à volonté, de manière à provoquer une variation très faible, ou importante, suivant le cas, de la tension de vapeur d'eau dans l'enceinte.

5. Dosages.

Le cuivre est déterminé par électrogravimétrie, en solution sulfurique et en présence de nitrate d'ammonium, avec des électrodes du type Bertiaux, sous une tension de 3 V [7].

Le manganèse est dosé volumétriquement selon Volhard :



Le pH est fixé à 5,5 par addition d'oxyde de zinc. Le mode opératoire a été mis au point avec des quantités connues de sulfate MnSO_4 , de manière

à éviter la formation partielle d'oxyde de manganèse de degré d'oxydation inférieur à 4, qui nécessiterait l'introduction d'un facteur de correction empirique.

Le sulfate est déterminé gravimétriquement comme sulfate de baryum. Pour le sodium, il ressort de notre étude qu'il suffit de calciner à 400°C jusqu'à poids constant, soit les échantillons solides, soit les extraits secs d'évaporation des solutions, pour recueillir les sulfates anhydres $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ ou $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$. Connaissant la teneur des autres éléments, cette opération suffit pour vérifier la composition centésimale de nos produits.

6. Matières premières.

1° *Sulfates doubles* $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$. — Dans les systèmes ternaires $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, les deux sels doubles hydratés apparaissent chacun avec une solubilité congruente, au-dessus de 16,7°C pour le sel de cuivre, de 25°C pour le sel de manganèse ([1], [8]). Leur obtention à partir de sulfates simples est donc facile par voie aqueuse.

Pour la préparation, nous nous sommes basés sur l'isotherme 25°C. L'eau mère des cristaux est éliminée par filtration sous pression réduite puis compression entre papier filtre. Un lavage à l'acétone suivi d'un passage sous vide ou à l'étuve à 50°C, donne rapidement des sels « secs ». Analyse chimique et étude de la stabilité sous vide ont montré que ce traitement n'amène pas de début de décomposition. L'examen aux rayons X révèle que l'acétone ne nuit pas à la cristallinité des produits.

Le diagramme Debye-Scherrer du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ préparé par voie aqueuse est identique à celui de la kröhnkite naturelle de même formule [9].

Le tableau I rassemble les données Debye-Scherrer que nous attribuons au sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU I.

Diagramme Debye-Scherrer de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

$d.$	$I_{\text{r.}}$	$d.$	$I_{\text{r.}}$	$d.$	$I_{\text{r.}}$	$d.$	$I_{\text{r.}}$
6,47....	45	3,124...	45	2,352...	35	1,978...	15
5,57....	30	3,003...	100	2,248...	25	1,847...	15
5,11....	100	2,796...	10	2,220...	5	1,824...	10
4,22....	45	2,744...	50	2,161...	15	1,765...	15
3,69....	40	2,688...	35	2,117...	10	1,709...	60
3,41....	65	2,635...	15	2,068...	10	1,696...	10
3,34....	65	2,578...	30	2,055...	10	1,683...	5
3,282...	50	2,567...	30	2,015...	10	1,614...	5
3,236...	50						

2° Sulfates simples. — Pour la préparation des sulfates doubles par voie aqueuse, les hydrates courants $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ont été utilisés. Il importait par ailleurs que le domaine thermique de stabilité des sulfates anhydres CuSO_4 et MnSO_4 soit connu de façon suffisamment précise.

La décomposition thermique à l'air du sulfate de cuivre anhydre est indiquée comme intervenant à une température allant de 410 à 650°C suivant les auteurs [10]. Une première réaction donne un sel basique :



Le sel basique se décompose à son tour, au-dessus de 650°C pour les uns, 730°C pour d'autres, en laissant un résidu d'oxyde.

Dans les conditions où nous avons étudié la thermolyse des sulfates doubles, nous avons trouvé que la décomposition du sel anhydre CuSO_4 est commencée à 440°C . En chauffant ce sel à 660°C jusqu'à poids constant, le résidu est l'oxyde CuO ; à 600°C , la perte de poids correspond bien à la réaction ci-dessus, mais si la chauffe est prolongée, un anneau noir d'oxyde CuO se forme à la surface du sel basique $\text{CuSO}_4, \text{CuO}$ qui est brun. La préparation de ce dernier doit donc se faire à une température inférieure à 600°C .

Le diagramme Debye-Scherrer attribué par Borchardt et Daniels [11] au sel basique $\text{CuSO}_4, \text{CuO}$ renferme à notre avis, des raies de l'oxyde CuO , et trois zones y semblent mal résolues. Le tableau II donne les caractéristiques du composé pur.

TABLEAU II.

Diagramme Debye-Scherrer de $\text{CuSO}_4, \text{CuO}$.

<i>d.</i>	<i>I_r.</i>	<i>d.</i>	<i>I_r.</i>	<i>d.</i>	<i>I_r.</i>	<i>d.</i>	<i>I_r.</i>
6,41....	45	2,777...	40	1,979...	15	1,551...	5
4,76....	20	2,680...	10	1,867...	5	1,533...	5
4,66....	20	2,612...	90	1,815...	10	1,511...	3
3,76....	5	2,547...	40	1,766...	30	1,478...	10
3,61....	100	2,466...	15	1,705...	5	1,467...	15
3,41....	15	2,377...	10	1,673...	15	1,447...	10
3,22....	10	2,330...	5	1,646...	5	1,402...	15
3,16....	15	2,252...	80	1,609...	15	1,384...	25
3,00....	3	2,149...	5	1,601...	15	1,372...	10
2,837...	20	2,021...	30	1,576...	20	1,365...	10
						1,342...	10

Les vérifications auxquelles nous avons procédé avec le sulfate de manganèse ont révélé un phénomène singulier qui a fait l'objet d'une étude particulière (chap. II).

II. — THERMOLYSE DE L'HYDRATE $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A. Thermolyse à l'air à température linéairement croissante.

La décomposition de l'hydrate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'effectue en deux étapes principales :



La seconde ne présente pas de singularité. Signalons toutefois que la décomposition du sel anhydre débute vers 620°C , température bien inférieure à celle généralement admise. Il est vrai que les essais qui ont fait conclure à la stabilité du sulfate MnSO_4 jusque vers 940°C semblent avoir été effectués avec une montée de température rapide [12].

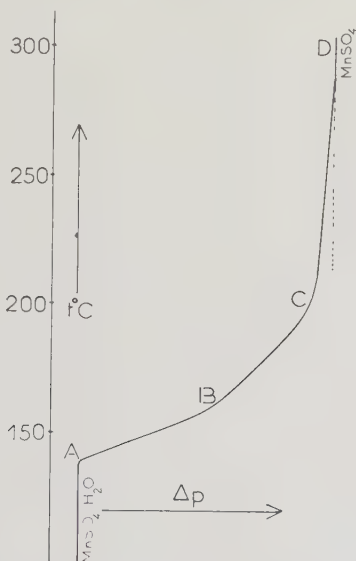


Fig. 2. — Thermolyse à l'air de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; perte de poids Δp en fonction de la température.

Par contre, la décomposition de l'hydrate, mérite un examen plus détaillé. Le départ de l'eau s'effectue en trois temps. La figure 2 schématise le phénomène. Un premier ralentissement intervient après départ de la moitié de l'eau d'hydratation (B). Un second ralentissement est manifesté pour une teneur résiduelle en eau de l'ordre de 0,1 mole par mole de MnSO_4 (C). La dernière fraction d'eau s'élimine lentement (C, D).

Le tableau III donne les résultats d'analyses thermopondérales effectuées avec diverses vitesses de chauffe et différents poids d'échantillon.

Les deux accidents B et C se retrouvent pour tous les essais. La teneur résiduelle en eau, en B et C, dépend de la vitesse de chauffe. Le taux d'hydratation est le plus faible en B (0,4 mole H_2O par mole MnSO_4) et le plus fort en C (0,12 mole H_2O par mole MnSO_4) pour la montée de température la plus lente (2,5°C/h); c'est l'inverse pour la montée la plus rapide. L'accident C semble moins sensible au facteur vitesse de chauffe que l'accident B.

TABLEAU III.

Poids $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (en mg) mis en œuvre.	Vitesse de chauffe (°C/h).	Degré d'hydratation en mole H_2O par mole MnSO_4 .	
		Point B.	Point C.
645,2.....	2,5	0,40	0,12
284,0.....	10	0,46	0,08
1033,0.....	10	0,45	0,10
354,3.....	50	0,44	0,08
325,0.....	300	0,47	0,09

Essai réalisé sous pression résiduelle de 10⁻¹ mm de mercure.

539,0.....	9,6	0,60	0,10
------------	-----	------	------

L'influence du poids d'échantillon mis en œuvre paraît négligeable dans le domaine indiqué. La granulométrie n'est pas à considérer non plus. Ainsi avec une pastille issue de 342 mg d'hydrate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ comprimé sous 12 t/cm², nous avons retrouvé les ralentissements en B et C, pour des teneurs résiduelles respectivement de 0,43 et 0,1 mole H_2O par mole de MnSO_4 anhydre. Les deux accidents B et C se sont aussi manifestés sous vide entretenu. On peut en conclure qu'à l'air, l'évacuation de la vapeur d'eau à travers le solide est assez rapide pour qu'on n'ait pas à retenir la diffusion gazeuse comme facteur important du phénomène observé.

C'est sous vide (tableau III) qu'on trouve la teneur en eau la plus forte pour B : 0,6 mole d'eau par mole de MnSO_4 . Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu à l'air avec une montée de température rapide. Il semble en effet que la teneur en eau du solide, au moment où le ralentissement en B se manifeste, soit la plus forte lors d'un traitement relativement énergique des échantillons.

Les températures correspondant aux différents points remarquables des courbes thermopondérales dépendent des conditions expérimentales (surtout vitesse de chauffe, vide et granulométrie). Suivant le cas, la décomposition de l'hydrate débute entre 125 et 145°C; B et C s'observent respectivement entre 135 et 170°C, et entre 175 et 220°C. Les températures les plus basses correspondent à des essais sous vide ou avec une montée linéaire de chauffe de 2,5°C/h; les plus élevées à des montées de 300°C/h ou à des échantillons comprimés.

B. Examen aux rayons X des produits de thermolyse.

Dans les conditions déduites des analyses thermopondérales, les échantillons sont amenés à des taux moyens d'hydratation n , échelonnés entre 1 et 0 mole H_2O par mole de MnSO_4 , puis examinés au diffractomètre. Trois groupes de résultats se distinguent, qui correspondent aux trois allures de déshydratation révélées plus haut.

$1^\circ 1 > n > 0,5$ (région AB de la figure 2). — La figure 3 illustre les résultats enregistrés.

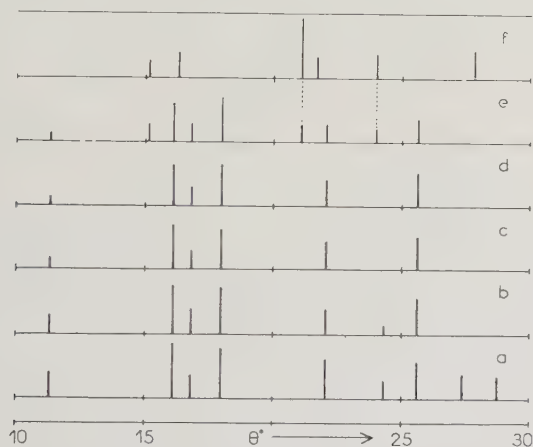


Fig. 3. — Diagrammes Debye-Scherrer avec rayonnement $\text{Fe K}\alpha_1$ des produits de thermolyse du $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$.

- a : $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$;
- b : $\text{MnSO}_4, 0,95 \text{H}_2\text{O}$;
- c : $\text{MnSO}_4, 0,90 \text{H}_2\text{O}$;
- d : $\text{MnSO}_4, 0,70 \text{H}_2\text{O}$;
- e : $\text{MnSO}_4, 0,50 \text{H}_2\text{O}$;
- f : $\text{MnSO}_4, 0 \text{H}_2\text{O}$.

Les solides sont généralement bien cristallisés. Mis à part quelques échantillons pour lesquels n est proche de 0,5, toutes les raies Debye-Scherrer sont celles du monohydrate. Partant de ce dernier, on note que les raies secondaires disparaissent quand les teneurs en eau diminuent, mais les raies principales sont maintenues.

Il apparaît donc qu'au cours de la première étape de la déshydratation de $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$, qui est l'étape la plus rapide, le cristal perd environ la moitié de son eau sans grand dommage pour le réseau cristallin.

A la limite de la zone considérée qui correspond à l'accident B ($n \simeq 0,5$), quelques échantillons ont manifesté une mauvaise cristallinité. Dans

un cas, le diagramme Debye-Scherrer, de qualité moyenne, renfermait des raies attribuables au sel anhydre (exemple *e* de la figure 3); il s'agit d'une exception.

2° $0,4 > n > 0,2$ (région BC de la figure 2). — Un grand nombre d'échantillons de ce domaine de composition est apparu amorphe aux rayons X. La cristallinité des autres était mauvaise et irrégulière : pics de diffraction mal formés et de base large, émergeant plus ou moins nettement d'un fond continu important. Quelques-uns de ces pics rappellent, par leur position, ceux du monohydrate; il s'agit alors d'échantillons dont n est proche ou peu inférieur à $0,4$; d'autres indiquent un début d'organisation cristalline pouvant correspondre au sel anhydre ($n \neq 0,2$). Mais la différence d'aspect des diffractogrammes d'échantillons de ce domaine de composition avec ceux du domaine précédent est flagrante :

avec $0,4 > n > 0,2$, les solides sont pour le moins mal cristallisés;
avec $n > 0,5$, les solides sont bien cristallisés.

3° $0,1 > n \geq 0$ (région CD de la figure 2). — La cristallinité de la majorité des produits examinés est satisfaisante. Elle s'améliore d'ailleurs à mesure que n décroît, ce qui correspond aussi à une température d'obtention plus élevée, et à une durée de chauffe plus longue. La phase identifiable aux rayons X est le sulfate anhydre.

La confrontation des résultats des analyses diffractométrique et thermogravimétrique amène à envisager le processus suivant :

a. le monohydrate peut perdre environ la moitié de son eau pratiquement sans grand dommage pour son réseau cristallin;

b. lorsque le solide renferme de $0,4$ à $0,6$ mole d'eau par mole de MnSO_4 suivant les conditions expérimentales, le réseau du monohydrate s'écroule. La déshydratation de la masse amorphe se poursuit à température croissante, mais à une vitesse plus faible;

c. lorsque la teneur en eau du solide devient inférieure à $0,1$ mole par mole de MnSO_4 , un nouveau ralentissement se manifeste dans la déshydratation. Les rayons X montrent alors que le réseau cristallin du sel anhydre est en train de s'organiser.

Le passage de la seconde à la troisième étape est généralement moins tranché que celui de la première à la seconde, en ce qui concerne la cristallinité des solides. Toutefois, un nombre suffisant d'expériences a révélé la suite :

- phase cristalline $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jusqu'à $0,6$ à $0,4 \text{ H}_2\text{O}$;
- masse amorphe;
- phase cristalline MnSO_4 en cours d'édification,

avec net changement de l'allure de la déshydratation lors du passage d'une phase solide à la suivante, pour faire admettre que ces trois étapes puissent se succéder sans interférence mutuelle.

C. Termolyse à température constante.

Les opérations sont effectuées à l'air, avec une thermobalance, entre 130 et 160°C. Les échantillons de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pesant de 220 à 490 mg au départ, sont placés dans des creusets de 20 mm de diamètre.

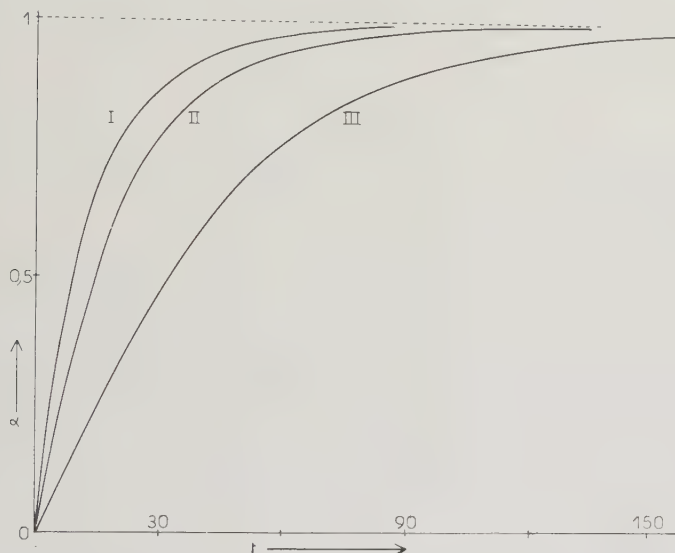


Fig. 4. — Thermolyse de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à température constante; taux de déshydratation α en fonction du temps exprimé en heures.

I : 156°C; II : 154°C; III : 132°C.

La figure 4 schématise des courbes obtenues. Le taux de déshydratation du produit initial est désigné par α ; il y est représenté en fonction du temps à chaque température. Trois régions se discernent sur toutes les courbes.

$1^{\circ} \alpha < 0,5$. — La vitesse de réaction est maximale dès le début de la décomposition. Le pourcentage d'hydrate décomposé est sensiblement proportionnel au temps. Cette absence de période de latence n'est pas étonnante dans notre cas. Nous avons vu en effet que dans le domaine de composition considéré, le réseau cristallin de la phase initiale se maintenait malgré un déficit croissant en eau; il ne se forme pas de nouvelle phase solide.

La vitesse instantanée de déshydratation, est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue. Une relation du type Arrhénius

est ainsi trouvée pour différentes valeurs choisies de α . La détermination graphique d'une énergie d'activation est donc possible. Elle donne une valeur de l'ordre de 33 kcal.mole⁻¹. Cette valeur correspond à notre avis à une énergie d'activation apparente. Nous ne disposons d'ailleurs pas d'outils de qualité appropriée pour la sélection des conditions expérimentales, souvent très limitées, dans lesquelles l'influence dominante de l'un ou l'autre des processus élémentaires possibles peut être révélée [13].

2° $0,5 < \alpha < 0,8$. — La vitesse de déshydratation décroît progressivement en fonction du temps, mais d'une manière irrégulière d'une température à l'autre et pour un taux de décomposition donné. Le processus semble complexe.

3° $0,8 < \alpha \leq 1$. — La courbe expérimentale $\alpha = f$ (temps) peut être assimilée à une droite. Il serait toutefois hasardeux d'utiliser ce fait à des fins d'interprétation pour deux raisons principales :

- a. la déshydratation est devenue très lente;
- b. le troisième stade est tributaire du stade qui le précède.

Au total, l'étude isotherme confirme les résultats de l'étude à température croissante : succession de trois stades, avec une vitesse de décomposition qui révèle un processus complexe au second stade et une décomposition très lente au troisième. Elle renforce l'interprétation donnée pour le premier stade, le plus rapide, qui se déroule avec une vitesse instantanée constante, sans formation de phase solide nouvelle.

D. Essais d'hydratation.

Les échantillons sont mis sous courant d'azote (200 cm³/mn) qui passe dans des barboteurs garnis d'une solution sulfurique possédant une tension de vapeur d'eau de 12,5 mm de mercure à 22°C. Leur prise de poids est enregistrée par pesée continue.

La figure 5 schématise la variation, en fonction du temps, du degré d'hydratation n , exprimé en mole H₂O par mole de MnSO₄, de trois échantillons de degré d'hydratation initial différent :

- I. MnSO₄ anhydre poids initial 0,719 g;
- II. MnSO₄, 0,24 H₂O » » 0,740 g;
- III. MnSO₄, 0,56 H₂O » » 0,767 g.

Les poids mis en œuvre sont choisis de sorte que les trois échantillons ramenés à un même degré d'hydratation, aient le même poids. On maintient ainsi, en ce qui concerne le solide, des conditions expérimentales aussi semblables que possible; en particulier les conditions géométriques dont l'influence est beaucoup plus sensible que dans les essais de déshydra-

tation. Si alors, on choisit un intervalle arbitraire, par exemple AB où n varie de 0,61 à 0,68, les pentes des tangentes aux courbes expérimentales représentent des vitesses apparentes d'hydratation, qui n'ont qu'une signification relative, mais qu'il est permis de comparer. Dans l'intervalle choisi, l'échantillon III s'hydrate ainsi deux à trois fois plus vite que l'échantillon I; l'échantillon II occupant une position intermédiaire, plus proche toutefois de l'échantillon I. Cette gradation est systématique.

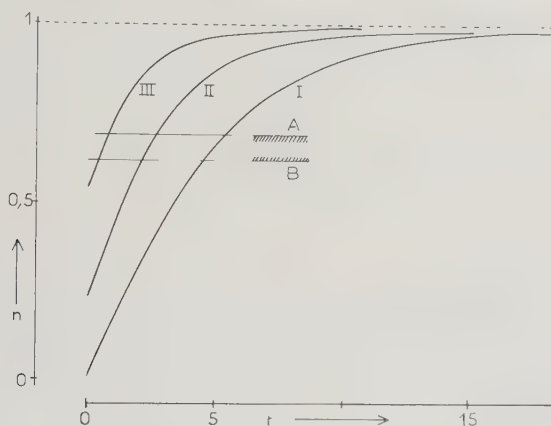


Fig. 5. — Variation du degré d'hydratation, en fonction du temps t exprimé en jours.

I : MnSO_4 anhydre; II : $\text{MnSO}_4, 0,24 \text{ H}_2\text{O}$; III : $\text{MnSO}_4, 0,50 \text{ H}_2\text{O}$.

Un échantillon de sel anhydre a été hydraté dans les conditions ci-dessus et des prélèvements ont été faits à différents taux d'hydratation ($n = 0,16, 0,22, 0,65$ et $0,98$) pour examen aux rayons X. Il apparaît ainsi que le réseau cristallin du sel anhydre mis en œuvre se maintient pratiquement sans perturbation jusqu'à un taux $n = 0,65$. Lorsque ce taux atteint $0,98$, donc sensiblement celui du monohydrate, les raies importantes du sel anhydre sont toujours présentes dans les diagrammes Debye-Scherrer; quelques raies floues du monohydrate sont repérables.

D'une part, nous avons donc le sel anhydre qui fixe de l'eau avec une vitesse apparente relativement faible pour donner du monohydrate. Nous voyons de plus que dans ces conditions, le réseau cristallin de cet hydrate se met en place avec difficulté.

D'autre part, nous avons une phase de taux d'hydratation supérieur à 0,5 en moyenne, dont le réseau cristallin est celui du monohydrate, au moins en ce qui concerne les plans réticulaires importants, et dont la vitesse apparente d'hydratation est relativement grande. On retrouve

donc, par hydratation, les deux stades extrêmes révélés par l'étude de la déshydratation.

L'hydratation du sel anhydre MnSO_4 et le dernier stade de la déshydratation de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec production de cristaux de sel anhydre se présentent avec un aspect cinétique complexe. Dans chaque cas, une nouvelle phase cristalline se forme avec plus ou moins de facilité.

La cinétique de la déshydratation de la phase cristalline $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ apparaît plus simple que celle de l'hydratation de cette même phase; sans doute parce que, dans ce dernier cas, la diffusion du gaz nécessaire pour saturer le réseau du solide est gênée. La contribution de la vitesse de diffusion gazeuse à la vitesse apparente d'hydratation est certainement supérieure, dans nos conditions expérimentales, à la part qui revient à cette vitesse de diffusion dans la vitesse apparente de déshydratation. Rappelons à ce sujet la similitude des résultats de déshydratation observés à l'air et sous vide.

E. Conclusions.

La thermolyse de l'hydrate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'opère en trois étapes avec ralentissement marqué de la déshydratation lors du passage d'une étape à la suivante.

1° Dans un premier stade, l'ossature principale de la phase cristalline $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se maintient, le monohydrate devenant déficitaire en eau. La moitié de l'eau peut être perdue ainsi. Cette perte est en moyenne plus importante lors d'un traitement doux (jusqu'à 0,6 mole) que par traitement plus énergique (chauffe brutale ou vide).

Par voie isotherme, la déshydratation de la phase cristalline $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'effectue sans période de latence initiale, avec une vitesse constante en fonction du temps. L'aspect cinétique de l'hydratation de cette phase est moins simple, sans doute parce que la diffusion gazeuse nécessaire à la saturation du réseau en eau est gênée. Mais la vitesse apparente d'hydratation de la phase considérée est beaucoup plus grande que celle du sel anhydre.

2° Lorsque la teneur en eau de la phase cristalline initiale devient inférieure à 0,5 mole H_2O par mole MnSO_4 , en moyenne, le réseau cristallin s'écroule brusquement. Il reste alors très souvent une masse amorphe aux rayons X, qui continue à perdre progressivement de l'eau par élévation de température, avec un nouveau ralentissement bien marqué pour une teneur en eau de l'ordre de 0,1 mole par mole de MnSO_4 .

Par voie isotherme, la vitesse de déshydratation de la masse amorphe décroît progressivement en fonction du temps, de façon irrégulière d'une température à l'autre et pour un taux de décomposition donné.

3° La troisième étape est caractérisée par un départ très lent de la dernière fraction d'eau, et l'édification du réseau cristallin du sel anhydre.

L'expérience a fourni des exemples de déshydratation où ces trois étapes se succèdent sans interférence mutuelle. Toutefois, le passage de la seconde à la troisième étape est souvent moins tranché que celui de la première à la seconde, en ce qui concerne la cristallinité des solides. L'hydratation du sel anhydre est marquée par le maintien du réseau cristallin initial malgré une prise d'eau correspondant sensiblement au monohydrate, et par la lenteur avec laquelle le réseau cristallin de ce dernier semble s'organiser. La vitesse apparente d'hydratation est relativement petite. La cinétique se présente sous un aspect complexe dans ce dernier cas.

III. — ÉTUDE THERMIQUE DU SEL $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

A. Thermogravimétrie à l'air.

Nous disposons d'une thermobalance système Chevenard à enregistrement graphique. La figure 6 donne un exemple de courbe de thermopésée obtenue dans les conditions suivantes :

— échantillon de départ : 0,939 g d'hydrate $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ pulvérisé;

— montée de température : $10^\circ\text{C}/\text{h}$;

— sensibilité d'enregistrement de la variation de poids : 65 mm pour 100 mg.

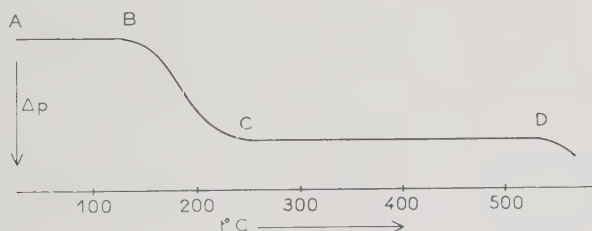


Fig. 6. — Thermolyse à l'air du sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

La courbe se décompose comme suit :

1° AB : de la température du laboratoire jusqu'à 140°C , l'hydrate mis en œuvre est stable;

2° BC : perte franche de 2 moles d'eau par mole d'hydrate mis en œuvre;

3° CD : palier de poids constant entre 230 et 535°C ;

4° au-dessus de 535°C (point D) : très légère perte de poids, qui s'accroît progressivement à mesure que la température s'élève. Ainsi qu'on le verra plus loin la fusion du résidu solide intervient un peu au-dessus de 535°C.

La masse fondue attaque le creuset en aluminite. Nous avons limité notre étude aux phénomènes qui intéressent les phases solides.

Le palier de poids constant CD peut correspondre, soit à un mélange des deux sulfates simples Na_2SO_4 et CuSO_4 , soit à une espèce de formule $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Les diagrammes Debye-Scherrer d'échantillons portés à des températures comprises entre 230 et 535°C, puis refroidis lentement, ne renferment aucune raie de diffraction des sulfates simples, mais révèlent uniquement le système de raies que nous attribuons au sulfate double anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, espèce cristalline définie de couleur bleu très clair.

Pour des vitesses de chauffe inférieures à 10°C/h, les décompositions respectives de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du sulfate double anhydre sont décelables à des températures plus basses. Cet effet est modéré pour l'hydrate, il est plus sensible dans le cas du sel double anhydre. Ainsi, avec une loi de chauffe de 2,5°C/h, la décomposition de l'hydrate se manifeste à 136°C au lieu de 140°C; celle du sel anhydre vers 510°C au lieu de 535°C. Cet essai laisse apparaître que le sel double anhydre commence à se décomposer à une température inférieure à celle de sa fusion. Des essais isothermes réalisés dans des conditions expérimentales comparables à celles des essais à température croissante, ont confirmé ce point :

- perte de poids de 1 % au bout de 12 jours à 510°C;
- perte de poids de 0,5 % au bout de 15 h à 524°C.

Cette perte est donc très limitée. On peut admettre, comme l'avaient fait Palache et Warren [3] qu'il n'y a pratiquement pas de perte de poids avant fusion. Nous verrons plus loin qu'il en est différemment lorsqu'on manipule sous vide.

B. Caractéristiques Debye-Scherrer du sel anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Transformation cristalline.

Le tableau IV rassemble les caractéristiques Debye-Scherrer d'une première phase cristalline du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, que nous appellerons forme I, obtenue par thermolyse de l'hydrate jusqu'à 500°C suivie d'un refroidissement lent.

TABLEAU IV.

Diagramme Debye-Scherrer de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (I).

$d.$	$I_{r.}$	$d.$	$I_{r.}$	$d.$	$I_{r.}$	$d.$	$I_{r.}$
7,55....	20	3,161...	15	2,279...	30	1,836...	10
6,06....	25	3,086...	25	2,209...	15	1,763...	20
5,27....	15	3,045...	30	2,194...	15	1,732...	10
4,84....	40	2,919...	40	2,149...	15	1,693...	30
4,59....	50	2,855...	25	2,060...	15	1,668...	20
4,43....	15	2,803...	50	2,017...	15	1,616...	15
3,75....	65	2,704...	100	1,975...	5	1,566...	10
3,544...	30	2,619...	30	1,955...	5	1,542...	15
3,424...	15	2,533...	55	1,935...	5	1,515...	10
3,287...	30	2,402...	25	1,912...	20	1,474...	30
3,229...	30	2,324...	15	1,875...	35		

Après chauffe à 500°C et refroidissement plus rapide (creuset extrait du four) l'examen aux rayons X révèle quelques nouvelles raies Debye-Scherrer, à côté de celles de la forme I. Ces nouvelles raies sont distinctes, elles aussi, de celles des sulfates simples Na_2SO_4 et CuSO_4 . La netteté et le contour des pics de diffraction dépendent de la vitesse de refroidissement des échantillons. Après refroidissement énergétique de 500 à 20°C, les échantillons possèdent un diffractogramme de bonne qualité qui ne renferme plus aucun pic de la forme I. La nouvelle phase s'obtient à partir des cristaux de la forme I sans variation de poids, et à une température inférieure à celle où la thermogravimétrie indique un début de décomposition; d'autre part la présence du sulfate simple de sodium et de cuivre n'y est pas décelable aux rayons X, il doit donc s'agir d'une nouvelle variété cristalline de l'espèce $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ que nous appellerons forme II, ou variété de haute température. Le tableau V rassemble ses caractéristiques Debye-Scherrer. Les deux formes sont bien différenciées entre elles.

TABLEAU V.

Diagramme Debye-Scherrer de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (II).

$d.$	$I_{r.}$	$d.$	$I_{r.}$	$d.$	$I_{r.}$	$d.$	$I_{r.}$
6,14....	60	3,161...	40	2,371...	5	1,996...	10
4,45....	30	3,005...	5	2,285...	5	1,905...	20
3,93....	55	2,937...	15	2,235...	20	1,871...	15
3,83....	20	2,820...	100	2,204...	25	1,822...	20
3,64....	40	2,680...	40	2,159...	10	1,785...	10
3,373...	30	2,583...	80	2,042...	15	1,744...	15

D'après les conditions de formation de la seconde variété cristalline, il semblerait que la transformation entre les deux formes de sel double anhydre soit réversible. L'analyse thermique permet de préciser ce point.

C. Analyse thermique différentielle.

ÉCHAUFFEMENT.

Avec le montage que nous avons utilisé, les accidents des courbes différentielles sont reproductibles avec une montée de température supérieure à $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Les pics sont toujours bien formés lors d'une chauffe à raison de $400^{\circ}\text{C}/\text{h}$. La figure 7 schématise une courbe enregistrée dans ces conditions avec de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

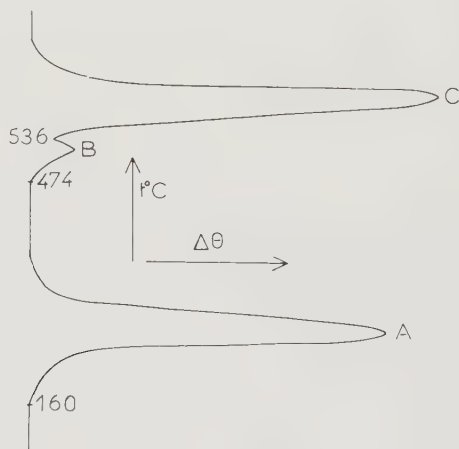


Fig. 7. — Courbe d'analyse thermique à l'échauffement du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

En ordonnées, la température $t^{\circ}\text{C}$;

en abscisses, la différentielle qui correspond à un effet endothermique.

Trois accidents endothermiques s'y succèdent : A près de 160°C ; B près de 475°C et C près de 536°C .

Pour préciser les phénomènes qui leur correspondent respectivement, une série d'essais a été effectuée au cours de laquelle les échantillons sont défournés aux différentes températures où un pic est en train de se développer sur le graphique d'enregistrement, et aussitôt trempés. Puis, les solides sont examinés aux rayons X. Voici nos observations :

1° Accident A. — Il correspond à la déshydratation totale de l'hydrate mis en œuvre. La température plus élevée trouvée ici pour ce phénomène s'explique par la vitesse de chauffe plus grande que celle utilisée en thermogravimétrie.

2° Accident B. — D'après la forme de ce pic, de faible amplitude, qui s'étale de 470 à 530°C avec un maximum vers 510°C , il semble que la réaction qui a lieu à son niveau présente une cinétique peu rapide.

Les diagrammes Debye-Scherrer d'échantillons défournés entre 500 et 510°C confirment la présence des deux variétés cristallines du sel

anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ avec prédominance de la variété de haute température.

Le pic B caractérise donc cette transformation cristalline.

3° *Accident C.* — C'est le plus énergétique des trois. Il correspond à la fusion du sel double anhydre.

Remarque. — Une courbe d'analyse thermique différentielle par échauffement de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été publiée en 1952 [5]. On y relève aussi trois effets endothermiques :

- le premier, important, entre 130 et 260°C est attribué à la déshydratation du produit mis en œuvre;
- le second, très faible, à 520°C, n'a pas été attribué;
- le troisième, intense, vers 560°C, représenterait la dissociation thermique avec départ d'anhydride sulfurique.

L'ensemble des vérifications par les rayons X que nous avons opéré aussi bien lors de la mise en œuvre de la thermogravimétrie que de celle de l'analyse thermique, nous autorisent à mettre en doute les résultats ci-dessus, températures et interprétation.

REFROIDISSEMENT.

La figure 8 schématise une courbe différentielle correspondant à une chute moyenne de température de l'ordre de 150°C/h. Le poids du sel

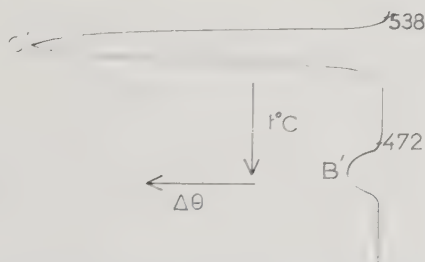


Fig. 8. — Courbe d'analyse thermique différentielle au refroidissement.

En ordonnées, la température $t^\circ\text{C}$;

en abscisses, la différentielle qui est ici un effet exothermique.

anhydre employé est voisin de celui utilisé pour l'obtention de la courbe d'échauffement de la figure 7. L'échantillon est porté rapidement à 560°C où il est fondu. Deux accidents exothermiques sont manifestés respectivement à 538 et à 472°C :

— le premier, C', se présente comme l'accident C de la courbe d'échauffement, et sensiblement à la même température. Il caractérise la solidification;

— le second, B', rappelle l'accident B de la courbe d'échauffement : température, forme et amplitude. Les rayons X confirment qu'il s'agit de la transformation entre les deux variétés cristallines de sel double anhydre. Cette transformation est donc réversible.

OBTENTION ET MAINTIEN DE LA VARIÉTÉ CRISTALLINE II A 20°C.

La variété cristalline $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (II) est stable au-dessus de 470°C et jusqu'à sa fusion à 536°C. Seule une trempe énergique permet de l'obtenir exempte de la forme I à la température du laboratoire. Nous procédons comme suit : du sel double hydraté pulvérisé est étalé en couche mince au fond d'un creuset de silice et maintenu pendant 3 ou 4 h à 500°C. La thermogravimétrie a montré que la décomposition du sel double n'est pas commencée à l'air à cette température. Aussitôt sorti du four, le creuset est refroidi à l'eau glacée. Un refroidissement à l'air après défournement n'est pas assez efficace : une partie du sel double se retrouve sous la forme I. Il en va de même lors de la trempe à l'eau glacée si l'épaisseur de la couche de sel est importante; la partie centrale de l'échantillon renferme des cristaux de la forme I en proportion plus ou moins importante.

Préparés de la sorte, les cristaux métastables de la forme II se conservent bien à la température du laboratoire, à l'abri de l'humidité atmosphérique. Au contact de cristaux de la forme I stable, ils ne se transforment pas, même après broyage ou compression d'un mélange des deux formes. Un recuit est nécessaire pour provoquer le retour à la forme stable. La vitesse de la transformation devient élevée à 300°C.

CONCLUSION.

L'analyse thermique différentielle confirme les résultats de la thermogravimétrie à l'air de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Elle précise l'existence de deux variétés cristallines pour le sel double anhydre, avec transformation réversible vers 470°C. Les cristaux de la forme II sont stables au-dessus de 470°C et jusqu'à 536°C où ils fondent. Après trempe énergique, ils se maintiennent à la température du laboratoire où ils sont métastables.

D. Thermogravimétrie sous vide.

La thermogravimétrie à l'air laisse envisager un début de décomposition du sel double anhydre avant sa fusion. Nous avons cherché à préciser ce phénomène en opérant sous vide. Les essais sont effectués avec une thermobalance système Ugine-Eyraud à enregistrement graphique, sous vide entretenu.

La figure 9 représente une courbe thermogravimétrique obtenue dans les conditions expérimentales suivantes :

— échantillon de départ : 357 mg de sel double dihydraté finement broyé;

— vide entretenu : 10^{-1} à 10^{-2} mm de mercure;

— sensibilité d'enregistrement de perte de poids : 40 mg pour 10 cm;

— montée de température : $9,6^{\circ}\text{C/h}$.

La courbe se décompose comme suit :

1° *AB* : Stabilité de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ jusque vers 110°C .

2° *BC* : Perte de 2 moles d'eau par mole de sel double mis en œuvre. Cette perte est franche et à 180°C (point C) la composition du sel restant correspond, d'après la perte de poids enregistrée, à la formule $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$.

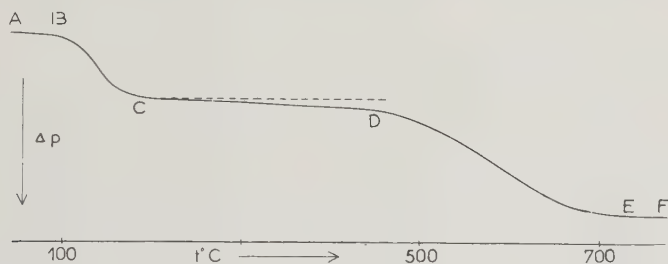
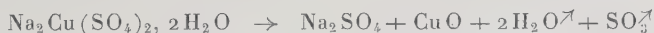


Fig. 9. — Thermolyse sous vide du sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

3° *CD et DE* : Dès le point C, on note une perte de poids faible mais enregistrable, qui s'amplifie vers 460°C (point D) et qui est terminée à 750°C (point E). Au-dessus de cette dernière température, le résidu conserve un poids fixe EF.

La variation de poids totale entre A et F correspond globalement à la réaction



L'examen aux rayons X du résidu de thermolyse, qui est pulvérulent, montre qu'il s'agit effectivement d'un mélange d'oxyde de cuivre et de sulfate disodique.

La thermolyse sous vide se différencie de la thermolyse à l'air par l'absence de fusion, et par le fait que sous vide le sel double anhydre semble se décomposer avec perte de poids aux températures où il vient de se former à partir du dihydrate.

Cette décomposition se fait selon deux allures. La zone de température au-dessus de laquelle la décomposition s'accélère est reproductible d'un essai à l'autre pour des conditions expérimentales données. L'accélération de la décomposition se produit à une température proche de celle qui

correspond à la transformation cristalline entre les deux variétés de sel anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Nous avons donc effectué des essais en interrompant la thermolyse d'une part vers 440°C , température inférieure à celle du point D, d'autre part vers 485°C , température supérieure à celle du point D. Après refroidissement, les solides sont examinés aux rayons X. Voici nos observations :

1° *Produits pyrolysés jusqu'à 440°C .* — Ils possèdent un diagramme Debye-Scherrer identique à celui d'un échantillon du sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (I) pur. Le fait qu'on n'y décèle pas de raie de diffraction étrangère ne permet pas de conclure à l'absence rigoureuse d'un produit de décomposition, car le taux de décomposition ne dépasse pas 1 % en moyenne dans ces conditions.

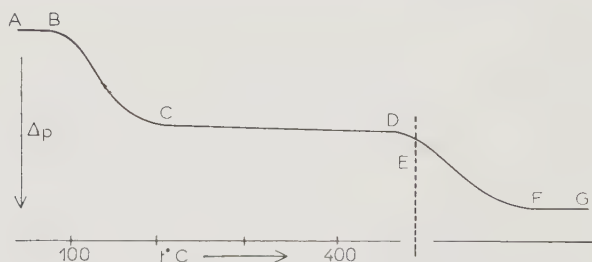


Fig. 10. — Courbe de thermopésée sous vide du sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ mettant en évidence le composé $3 \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, 2 \text{CuO}$, palier : FG.

2° *Produits pyrolysés jusqu'à 485°C .* — Le creuset renferme, dans sa partie supérieure, une couche d'aspect hétérogène renfermant un produit vert. Le sel double anhydre au fond du creuset semble inaltéré : il s'agit de la variété cristalline I stable à 20°C . Nous n'avons pas observé la présence de la variété II; peut-être parce que le refroidissement n'a pas été assez rapide, le montage ne permettant pas la trempe brutale nécessaire au maintien de cette variété à l'état métastable.

En conclusion, la température à laquelle la décomposition du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ s'accélère sous vide, correspond à celle de sa transformation cristalline. Elle correspond aussi à celle de la formation d'un nouveau composé. Une corrélation entre ces divers phénomènes n'est pas exclue. On sait, en effet, que de nombreux solides possèdent une réactivité accrue aux températures où ils subissent une transformation cristalline.

Les expériences ci-dessus mettent en évidence la formation d'un produit intermédiaire entre le sel double anhydre et le mélange final $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Pour isoler ce produit, nous procédons comme suit : une thermolyse sous vide entretenu est menée dans les conditions de celles de la figure 9 à température croissante ($9,6^\circ\text{C/h}$) jusqu'à 490°C où l'opération est

continué de façon isotherme. La figure 10 schématise une courbe obtenue. Les points A, B, C et D y ont la même signification que dans la figure 9. Le tiret E indique le début de l'opération isotherme en fonction du temps. Après 2 jours, le poids du produit se stabilise (palier FG). Le produit vert ainsi obtenu a un aspect homogène. Il est insoluble dans l'eau. D'après les résultats de l'analyse chimique sa composition correspond

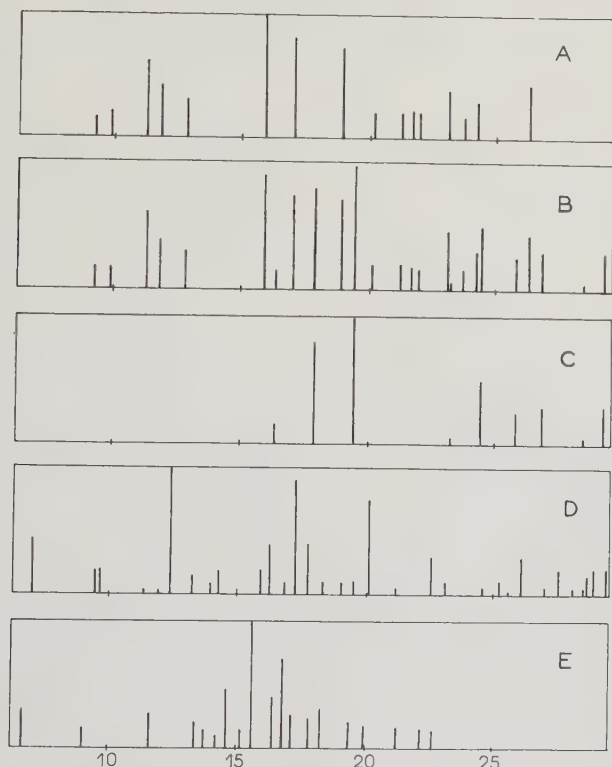


Fig. 11. — Diagrammes Debye-Scherrer.

- A. Na_2SO_4 forme des hautes températures;
- B. Résidu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuO}$) de la thermolyse sous vide du sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$;
- C. Oxyde de cuivre, CuO ;
- D. Sel basique $\text{CuSO}_4, \text{CuO}$;
- E. $3 \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, 2 \text{CuO}$.

à la formule $3\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, 2\text{CuO}$. Entre A et F (fig. 10) la perte de poids correspond globalement à la réaction



Le composé vert possède un diagramme Debye-Scherrer caractéristique (tableau VI) qui le distingue du mélange $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ et du sulfate basique $\text{CuSO}_4, \text{CuO}$. La figure 11 montre que ces derniers ne se

trouvent pas en proportion appréciable par diffractométrie dans les échantillons préparés. Aux températures supérieures à 490°C , la phase $3\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, 2\text{CuO}$ se décompose en laissant comme résidu un mélange d'oxyde CuO et de sulfate Na_2SO_4 .

TABLEAU VI.

Diagramme Debye-Scherrer de $3\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, 2\text{CuO}$.

$d.$	$I_{\text{r.}}$	$d.$	$I_{\text{r.}}$	$d.$	$I_{\text{r.}}$	$d.$	$I_{\text{r.}}$
6,65....	25	3,055...	60	2,519...	40	2,004...	15
4,92....	15	2,947...	10	2,459...	40	1,959...	15
3,83....	40	2,864...	100	2,324...	20	1,931...	15
3,345...	25	2,728...	50	2,257...	20	1,920...	15
3,241...	20	2,672...	90	2,129...	15	1,882...	10
3,140...	10	2,619...	40	2,047...	15	1,843...	10
						1,750...	10

E. Conclusion.

Par perte franche de 2 molécules d'eau à une température relativement élevée, le sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ donne une espèce cristalline anhydre bien définie. Le comportement thermique de cette dernière à l'air se distingue profondément de celui sous vide entretenu.

1° A l'air, le sel double anhydre existe sous deux variétés cristallines avec transformation réversible à 470°C . La forme II est stable au-dessus de cette température et jusqu'à 536°C où intervient la fusion. Une trempe énergique permet de l'obtenir exempte de la forme I à la température du laboratoire où elle se maintient. Le retour à la forme I au-dessous de 470°C s'opère par recuit. Une légère perte de poids est décelable si l'on prolonge le chauffage du solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (II) au-dessus de 510°C . Au cours d'une opération habituelle de thermogravimétrie ou de fusion, cette perte est négligeable; mais la décomposition s'accélère une fois le sel fondu.

2° Sous vide entretenu, le solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (I) se décompose avec perte de poids à la température où il se forme à partir du dihydrate et laisse comme résidu, au-dessus de 735°C , un mélange pulvérulent d'oxyde de cuivre CuO et de sulfate disodique. Il n'y a pas de fusion dans ces conditions. Cette décomposition est modérée et progressive jusque vers 460°C et elle s'accélère au-dessus. Un essai isotherme à 490°C permet d'isoler le composé défini vert $3\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4, 2\text{CuO}$ intermédiaire entre le sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ et le mélange final $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Une corrélation entre le changement de vitesse de la décomposition

du sel double anhydre vers 460-480°C, la formation du composé vert intermédiaire qui n'a pas été décelée à température plus basse, et la transformation cristalline de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ qui se produit dans la zone de température où la réaction s'accélère, ne semble pas exclue.

IV. — ÉTUDE TENSIONNOMÉTRIQUE DU SYSTÈME $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ VAPEUR.

Cette étude a été entreprise dans un double but :

— rechercher si d'autres hydrates que celui préparé par voie aqueuse existent dans le système considéré;

— préciser les domaines d'existence, sous tension de vapeur d'eau, des deux formes cristallines du sel anhydre et du dihydrate.

L'une des méthodes les plus sûres, pour cet objet, consiste à établir des isothermes d'hydratation, puis d'étudier les variations de tension en fonction de la température. Les techniques utilisées sont indiquées au chapitre des généralités.

A. Hydratation isotherme à 20°C.

Nous considérons qu'un équilibre est établi en vase clos lorsque la variation de poids d'un échantillon donné (variation déterminée à la balance analytique au 1/10 de milligramme), reste inférieure à 3/10 de milligramme après 24 h; ce qui correspond à une variation du taux d'hydratation de l'ordre de 1/500 de mole d'eau par mole de sel anhydre avec 800 mg de sel initial.

1° *Variété cristalline I stable à 20°C.* — Le tableau VII groupe les résultats obtenus avec deux échantillons de poids distinct. Les durées sont celles nécessaires pour que l'échantillon prenne un poids constant après modification de la concentration de la solution sulfurique. Les compositions sont des taux d'hydratation moyens. Les résultats appellent les remarques qui suivent :

— L'hydratation débute sous une tension de vapeur faible.

— Après chaque élévation de tension dans l'enceinte, le temps nécessaire pour que l'échantillon reprenne un poids apparemment constant est d'autant plus long que la composition globale de l'ensemble condensé est plus proche de celle du dihydrate : environ 2 jours en début d'expérience, ce qui est déjà appréciable, jusqu'à une semaine en fin d'hydratation. La vitesse d'hydratation semble faible.

TABLEAU VII.

Poids de solide mis en œuvre.	Durée en jours.	Composition.	Tension de vapeur (mm Hg).
Série I : 1,2013 g.....	—	0 H ₂ O	—
	2	0,15 »	3
	2	0,33 »	5,00
	1	0,48 »	5,95
	1	0,54 »	6,01
	1	0,62 »	6,32
	2	0,80 »	6,51
	16	2 »	6,5 à 15,9
Série II : 0,7944 g.....	—	0 H ₂ O	—
	2	0,16 »	0,35
	2	0,12 »	2,50
	2	0,20 »	3,15
	2	0,25 »	4,40
	2	0,38 »	5,51
	2	0,66 »	6,00
	3	0,95 »	6,32
	3	1,09 »	6,50
	4	1,60 »	6,80
	4	2 »	7,00 à 15,9

La figure 12 montre que les courbes d'hydratation d'essais distincts ont même allure, mais elles ne se superposent pas. La concordance est un peu meilleure en fin d'hydratation qui correspond au dihydrate.

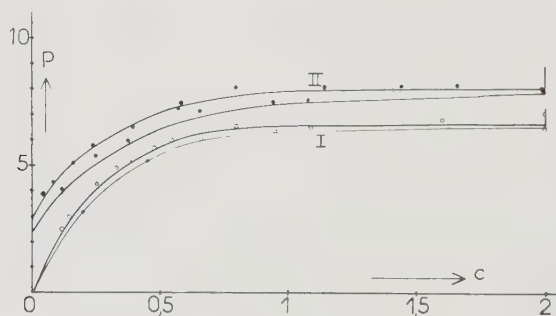


Fig. 12. — Tension d'hydratation à 20°C en fonction du nombre de molécules d'eau c par mole de sel double anhydre :

- Résultats pour le sel double forme I;
- Résultats pour le sel double forme II.

A 20°C, le domaine de stabilité de ce dernier s'élève jusqu'à 15,9 mm de mercure, tension de vapeur de sa solution saturée.

2° *Variété cristalline II, métastable à 20°C.* — Les remarques formulées à propos de l'hydratation de la variété I s'appliquent aussi aux résultats

du tableau VIII, en particulier : lenteur du phénomène, reproductibilité peu satisfaisante d'un essai à l'autre.

TABLEAU VIII.

Poids de solide mis en œuvre.	Durée en jours.	Composition		Tension de vapeur (mm Hg).
Série I : 0,3825 g.	—	0	H ₂ O	0,20
	8	0,02	»	3,54
	6	0,12	»	4,06
	6	0,25	»	5,33
	6	0,38	»	6,00
	6	0,66	»	7,10
	6	0,95	»	7,45
	6	1,08	»	7,50
	8	1,15 à 1,44	»	8,10
	7	1,44 à 1,66	»	8,10
Série II : 0,4250 g.	—	0	H ₂ O	2,2
	6	0,01	»	2,56
	6	0,04	»	3,91
	6	0,09	»	4,30
	6	0,16	»	5,10
	6	0,24	»	5,78
	6	0,40	»	6,51
	6	0,57	»	7,25
	8	0,59	»	7,42
	10	0,80	»	8,01
	12	2	»	8,10 à 15,9

Comme pour la variété I, le terme de l'hydratation correspond à un dihydrate. Mais pour un taux moyen d'hydratation donné, les tensions sont plus élevées avec la variété II qu'avec la variété I. Notons aussi que la variété II apparaît moins sensible à l'action de la vapeur d'eau : elle ne s'hydrate pas sous des tensions inférieures à 2 mm de mercure.

3° *Discussion. Essais complémentaires.* — Supposons pour commencer que les isothermes de la figure 12 correspondent à des états d'équilibre définis en vase clos. On remarque sur chaque courbe une zone de composition pour laquelle l'hydratation s'effectue sous une tension de vapeur sensiblement fixe. Cette zone correspond à un taux moyen d'hydratation allant de 0,6 à 2 moles d'eau par mole de sel double anhydre. En négligeant la région des taux d'hydratation plus petits, dans laquelle de nombreux systèmes solide-gaz s'écartent plus ou moins des conditions idéales d'équilibre, on pourrait envisager, avec chacune des deux formes cristallines du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, un équilibre univariant du type



Mais alors, il faudrait que sous une tension inférieure à celle de sa formation dans les expériences précédentes, par exemple 5 mm de mercure, le dihydrate redonne du sel double anhydre. Or, ce n'est pas le cas : il reste inaltéré, même sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

Les essais suivants mettent en relief l'inertie de l'hydrate en atmosphère de vapeur d'eau à 20°C :

a. un échantillon de ce composé a été amené, par déshydratation partielle à 150°C, à un taux d'hydratation moyen correspondant à $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 1,2 \text{H}_2\text{O}$, puis mis sous vide entretenu de 10^{-2} mm de mercure. Au bout de 36 h, on ne note pas de perte de poids appréciable;

b. des cristaux d'hydrate ont été mis sous la tension de vapeur d'eau saturante à 20°C. Bien que la tension de vapeur de la solution saturée soit 15,9 mm à cette température, un début de déliquescence ne s'observe qu'après 4 jours.

On peut craindre dès lors que les courbes d'hydratation isotherme de la figure ne correspondent pas à des états d'équilibre définis.

Un autre indice est à retenir à ce sujet : la situation des courbes d'hydratation de la forme I par rapport à la forme II est anormale si l'on tient compte du fait que les formes I et II sont respectivement stables et métastables à 20°C, et que, d'après Hüttig et Lewinter [14], le système stable doit posséder la tension la plus élevée.

Enfin, la vitesse d'hydratation du sel anhydre est petite. La figure 13 schématise l'augmentation du degré d'hydratation en fonction du temps, pour une opération à 20°C sous une tension de vapeur d'eau de 7,9 mm de mercure. Les deux formes cristallines du sel anhydre ont été traitées dans la même enceinte. Elles donnent toutes deux du dihydrate. Mais la variété II réagit plus lentement que la variété I avec léger ralentissement pour la composition moyenne $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 1 \text{H}_2\text{O}$. Précisions que l'existence d'un tel composé n'a pas été mise en évidence par ailleurs.

4° *Examen aux rayons X des produits d'hydratation.* — Dans l'ensemble la cristallinité des produits n'est pas bonne, et variable d'un essai à l'autre pour un taux d'hydratation donné. Des diffractogrammes de qualité acceptable ont été obtenus avec des taux d'hydratation allant de 0,5 à 2 moles d'eau par mole de sel anhydre. Il en ressort les faits suivants :

a. les deux variétés cristallines du sel anhydre donnent le même dihydrate;

b. entre le sel anhydre et le dihydrate, il ne semble pas exister de composé intermédiaire. Les diffractogrammes d'échantillons de taux

d'hydratation voisin de 1 sont identiques à ceux de mélanges de dihydrate et de l'une des deux formes cristallines anhydres suivant le cas;

c. les diffractogrammes d'échantillon dont le taux d'hydratation vient d'atteindre celui du dihydrate traduisent une très mauvaise cristallinité. Une amélioration s'observe par vieillissement. Plus de deux mois sont nécessaires avant que le spectre X soit comparable, en qualité, à celui d'un échantillon de dihydrate obtenu à partir d'une solution aqueuse.

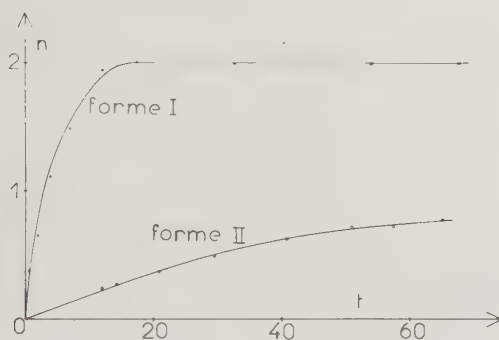


Fig. 13. — Courbe représentant la vitesse d'hydratation des deux variétés I et II du sel double anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ à 20°C et sous une tension de vapeur de 7,9 mm de mercure.

En conclusion, à la lenteur du phénomène d'hydratation s'ajoute, ou bien correspond, une très mauvaise cristallinité des produits d'hydratation; ce qui est aussi un facteur défavorable à la réalisation d'équilibres définis.

B. Étude polytherme.

Le tableau IX rassemble les résultats de mesures effectuées à température croissante. Après chaque élévation de température, les pressions sont relevées si elles n'ont pas varié au bout de 24 h. Quatre séries sont indiquées : pour les deux premières nous utilisons du dihydrate, la troisième correspond à un produit partiellement déshydraté au préalable à 100°C sous vide. La quatrième série correspond à un mélange intime préparé avec du sel anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ et du dihydrate, tous deux bien cristallisés. Il était indispensable de s'assurer que les résultats ne sont pas influencés de façon dominante par la masse de produit, le taux d'hydratation initial, le mode de préparation du mélange étudié.

TABLEAU IX.

Série 1 : Échantillon de 350 mg avec un degré d'hydratation initial de $2 \text{ H}_2\text{O}$:

Température.	Pression.
73.....	2,5
82.....	3,4
95.....	3,8
102.....	14,4

Série 2 : Échantillon de 4 g avec un degré d'hydratation initial de $2 \text{ H}_2\text{O}$:

Température.	Pression.
81.....	2,9
84.....	3,2
92.....	4,3
101.....	6,8
105.....	8,7
110.....	11,2

Série 3 : Échantillon de 2 g avec un degré d'hydratation initial de $1,73 \text{ H}_2\text{O}$:

Température.	Pression.
50.....	1,0
60.....	1,7
70.....	2,5
76.....	3,2
80.....	3,9
85.....	4

Série 4 : Échantillon de 4 g correspondant au mélange équimoléculaire de sel double anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{I})$ et de sel double dihydraté $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$:

Température.	Pression.
81.....	2,1
88.....	3,2
96.....	4,3
104.....	5,7

Dans chaque série, la tension de vapeur croît avec la température : mais pour une température donnée, les résultats ne se recoupent pas d'une série à l'autre tout en étant souvent du même ordre de grandeur.

Les divergences s'accroissent dans une même série si, après une première suite de mesures à température croissante, on procède à une seconde suite après refroidissement et mise sous vide.

Par températures décroissantes, les tensions mesurées sont systématiquement plus élevées que par températures croissantes, et ceci de façon irrégulière. Plusieurs cycles de réchauffement et de refroidissement

n'apportent aucune amélioration. Nous avons trouvé ainsi, comme valeurs extrêmes de tension pour l'ensemble des essais avec un même échantillon, 2,15 et 3,90 mm de mercure à 80°C, 5,5 et 20 mm à 104°C.

En définitive il semble que la tension de dissociation du dihydrate $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ augmente avec la température, entre 70 et 110°C. Mais les fluctuations observées dans les valeurs mesurées donnent à penser que, comme à 20°C et sans doute pour les mêmes raisons, des états d'équilibre définis ne sont pas atteints.

C. Essai d'interprétation.

Il ressort de notre étude tensiométrique que les réactions entre le sulfate anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, la vapeur d'eau et l'hydrate $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont paresseuses. La vitesse d'hydratation du sel anhydre est très petite. L'hydrate formé est mal cristallisé. D'autre part, la stabilité thermique de l'hydrate est assez remarquable; cet état de chose peut s'expliquer, au moins partiellement à notre avis, en considérant la structure cristalline de l'hydrate. La structure de l'espèce naturelle kröhnkite, qui possède un diagramme Debye-Scherrer identique à celui de l'hydrate synthétique, a été établie par Rama Rao [4]; la figure 14 la schématise [projection parallèle au plan (100)]. Des forces de cohésion importantes se développent de manière à faire apparaître une chaîne qui groupe les cations cuivre, les anions sulfate et les molécules d'eau. Les cations sodium, situés dans des espaces libres entre les chaînes, assurent la neutralité électrique de l'ensemble et contribuent à la cohésion entre chaînes voisines.

Dans une chaîne, 4 atomes d'oxygène de 4 tétraèdres SO_4^- distincts, et 2 atomes d'oxygène des molécules d'eau forment l'environnement octaédrique des cations cuivre.

Chaque tétraèdre SO_4^- est lié par l'un de ses oxygènes à 2 atomes de cuivre successifs. La stabilité de l'ensemble est encore renforcée par des liaisons hydrogène. Par spectrométrie infrarouge, nous avons repéré une bande de l'eau à 3100 cm^{-1} alors qu'à l'état vapeur la bande correspondante se situe à 3650 cm^{-1} . Dans des sulfates hydratés, Lafont [15] attribue un tel déplacement de fréquence à la présence de liaisons hydrogène fortes.

Il semble donc normal qu'il faille un apport d'énergie considérable pour libérer l'eau à l'état vapeur, d'autant que dans le cristal considéré, toutes les molécules d'eau sont du même type.

Dans l'hypothèse de l'élimination d'une première molécule d'eau, la symétrie octaédrique autour d'un cation cuivre est détruite, ce qui devrait avoir pour effet de déséquilibrer de proche en proche les forces de cohésion dans une chaîne. La structure est telle que l'écroulement du réseau, dans des conditions expérimentales données, peut se localiser, momentanément ou non, dans une région d'un cristal réel possédant

des défauts, par exemple en surface. Inversement, on peut concevoir qu'une fois qu'une pellicule d'hydrate commence à se former à la surface d'un grain de sel anhydre, les molécules d'eau ne puissent diffuser qu'avec difficulté vers l'intérieur de ce grain.

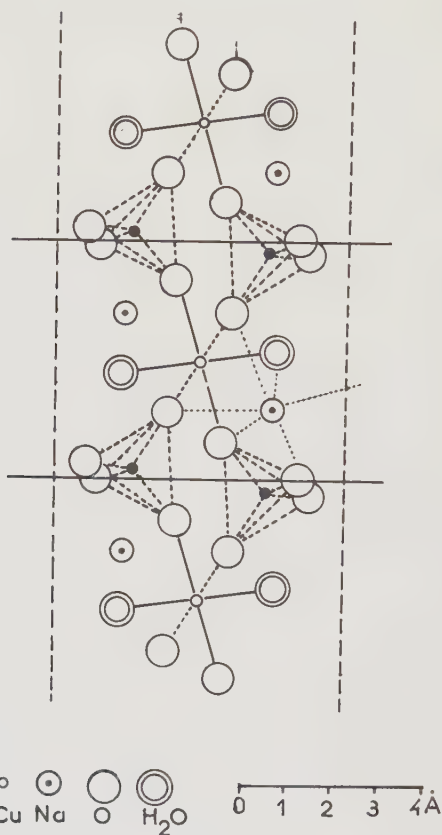


Fig. 14. — Projection de la structure de la kröhnkite parallèlement au plan (100).

D. Conclusion.

Les deux variétés cristallines du sel anhydre $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ donnent, par hydratation à la vapeur d'eau, le même dihydrate. Aucun hydrate plus riche ou plus pauvre n'a été mis en évidence à 20°C. La réaction



est réversible. En vase clos, des états d'équilibre définis ne sont pas atteints.

D'une part, l'hydratation se produit avec extrême lenteur, et le produit d'hydratation est mal cristallisé. Dans des cas similaires, on admet généralement que le phénomène est régi par un processus de diffusion en phase solide.

D'autre part, l'hydrate possède une stabilité thermique assez remarquable. A notre avis, ces faits peuvent s'expliquer, au moins en partie, en considérant la structure cristalline de l'hydrate.

V. — SYSTÈME BINAIRE $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

Deux publications récentes se rapportent au diagramme binaire $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (équilibres liquide-solide) ([16], [17]). Elles diffèrent surtout par les températures remarquables; celles indiquées par les auteurs russes, qui opèrent par échauffement, étant nettement plus élevées. Mais les deux ignorent la transformation cristalline du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ que nous avons mise en évidence, et admettent que ce dernier se décompose avant fusion en donnant du sulfate de cuivre CuSO_4 et une solution solide de sulfate de cuivre dans le sulfate disodique III [Na_2SO_4 (III) + CuSO_4]. Or, d'après nos essais du chapitre précédent, le solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ se conserve jusqu'à ce que la fusion intervienne à 536°C . Rappelons que si une décomposition se manifeste, elle correspond à une perte d'anhydride sulfurique négligeable à l'état solide, importante pour le liquide à température plus élevée.

Nous avons donc repris l'étude du système binaire $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$, dans la région correspondant au composé $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Le domaine exploré s'étend de 60 à 35 moles de CuSO_4 pour 100 moles de mélange total. De part et d'autre de cette zone le liquidus correspond à des températures élevées auxquelles le sulfate de cuivre et le sel double se décomposent avec une vitesse appréciable en libérant de l'anhydride sulfurique. La figure 15 schématise nos résultats.

A. Analyse thermique par refroidissement à partir de la phase fondue.

Le liquidus présente un maximum pour la composition du sel double anhydre. De part et d'autre de ce maximum, le deuxième effet thermique de la courbe de refroidissement, qui correspond au solidus, suit immédiatement ou bien se confond avec le premier. Dans la région plus riche en sulfate de sodium, l'effet thermique maximal correspond au point E₁ (532°C , 45,5 moles de CuSO_4 pour 100 moles de mélange total). Dans la région plus riche en sulfate de cuivre, l'effet thermique maximal correspond

au point E_2 (523°C, 58,5 moles de CuSO_4 pour 100 moles de mélange total). D'autre part, ces deux points représentent des températures minimales pour le liquidus. Nous n'avons pu construire de triangles de Tammann, en partie à cause de la faible différence entre la température de solidification commençante et finissante dans la région considérée, en partie aussi en raison d'une tendance marquée à la surfusion qui se

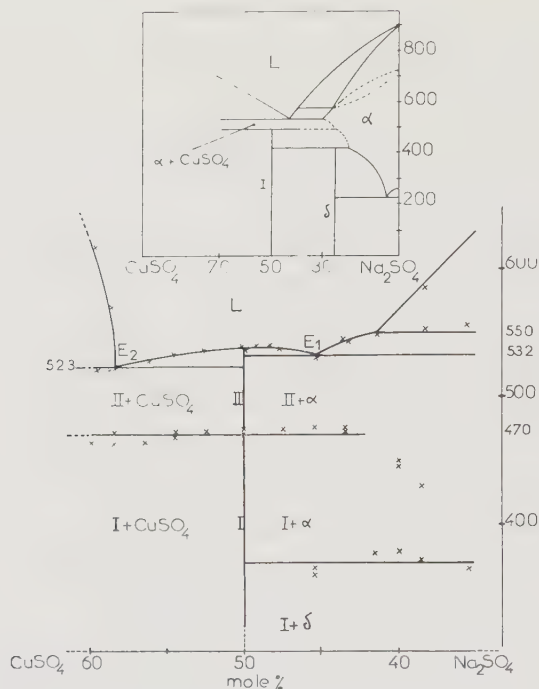


Fig. 15. — Domaine étudié du binaire CuSO_4 - Na_2SO_4 .

α , solution solide [$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{III}) + \text{CuSO}_4$];

δ , sel double $3 \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CuSO}_4$.

En cartouche : binaire complet de la bibliographie.

réprime difficilement. Ces résultats permettent de conclure à la congruence de la fusion du composé $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. La transformation cristalline entre les deux variétés de sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ est indiquée par les courbes de refroidissement de tous les mélanges étudiés. Cette transformation semble se produire parfois avec retard. Ces retards sont plus importants pour les mélanges dont la concentration en sulfate de sodium est supérieure à celle du sel double.

B. Examen aux rayons X des phases solides.

La congruence du composé permet de délimiter deux régions :

1° *Région riche en sulfate de cuivre.* — Après fusion préalable, les solides recueillis à des températures comprises entre celle de transformation cristalline du sel double et celle correspondant au point E_2 , puis trempés, possèdent un diagramme Debye-Scherrer identique à celui donné par un

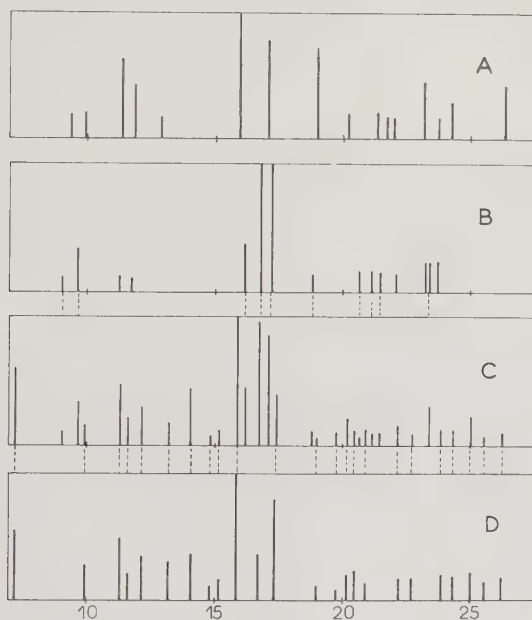


Fig. 16. — Diagrammes Debye-Scherrer.

- A. Sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{III})$ (forme des hautes températures);
- B. Solution solide limite $[\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{III}) + \text{CuSO}_4]$;
- C. Produit trempé dans la région riche en sulfate de sodium;
- D. Sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{II})$.

mélange des deux composés $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (II). Les solides recueillis à 20°C et qui n'ont pas été trempés sont des mélanges de $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (I).

2° *Région riche en sulfate de sodium.* — Les solides obtenus comme ci-dessus, à des températures comprises entre celles de transformation du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ et du point E_1 , puis trempés, sont des mélanges de composés $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (II) et de solution solide de sulfate de cuivre dans le sulfate de sodium (fig. 16). Si la trempe concerne des solides obtenus entre 470 et 370°C , le mélange recueilli est constitué de

$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (I) + solution solide $[\text{Na}_2\text{SO}_4$ (III) + CuSO_4]. Le refroidissement lent du mélange de composition comprise dans la zone étudiée fournit un diagramme Debye-Scherrer correspondant aux mélanges des deux sels $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (I) + $3 \text{Na}_2\text{SO}_4$, CuSO_4 . Sur ce dernier point nous sommes en accord avec les indications de la bibliographie.

C. Conclusion.

D'après les travaux antérieurs ([16], [17]), le solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ serait décomposé au-dessus de 490°C avec formation de sulfate CuSO_4 et de solution solide $[\text{Na}_2\text{SO}_4$ (III) + CuSO_4]. Notre étude montre que ce n'est pas le cas. Le composé se conserve jusqu'à sa température de fusion marquée par un maximum de liquidus dans le système binaire considéré.

D'autre part, avec des mélanges plus riches en sulfate de sodium ou plus riches en sulfate de cuivre que le composé $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, la transformation cristalline caractéristique de ce dernier se décèle sur les courbes de l'analyse thermique. Le diagramme binaire CuSO_4 - Na_2SO_4 doit être rectifié de manière à rendre compte de la fusion congruente et de la transformation cristalline du sel double.

Remarque. — Le sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ se forme aussi par réaction dans l'état solide entre les deux sulfates simples de sodium et de cuivre. Les deux sulfates anhydres sont pulvérisés, mélangés par tamisage simultané (80μ), comprimés sous 12 t/cm^2 , puis chauffés à 300°C au moins pendant 24 h . La réaction n'apparaît totale aux rayons X qu'après une seconde manipulation : pulvérisation de la pastille chauffée une première fois, pastillage par compression et nouvelle chauffe.

En modifiant la proportion des deux sulfates simples utilisés et la température de traitement, les résultats observés vérifient le diagramme binaire Na_2SO_4 - CuSO_4 tel que nous le proposons.

VI. — ÉTUDE THERMIQUE DU SEL $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

A. Thermogravimétrie à l'air.

1° *Courbe type.* — La figure 17 schématise une courbe thermopondérale obtenue dans les conditions suivantes :

- échantillon de départ : 524 mg d'hydrate broyé au maximum;
- vitesse de chauffe : 10°C/h ;
- sensibilité d'enregistrement de perte de poids : 60 mg pour 100 cm .

Dans ces conditions, les différentes parties de la courbe sont les suivantes :

a. *AB* : Jusque vers 100°C le dihydrate est stable. Ce domaine thermique est légèrement plus petit que dans le cas du sel double dihydraté $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

b. BC : Perte franche de 1 mole d'eau pour 1 mole de sel double dihydraté de départ.

c. CD : Palier correspondant au sel double monohydraté $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ depuis 130°C (point C) jusqu'à 140°C (point D). Son domaine d'existence est petit mais enregistrable.

d. DE : Perte d'eau beaucoup plus lente que pour la première molécule d'eau, et qui se ralentit encore davantage au point E (175°C).

e. EF : Correspond au dernier départ d'eau avec une vitesse extrêmement faible. L'abscisse du point F (275°C) correspond, pondéralement, à l'existence soit d'un mélange des deux sulfates simples MnSO_4 et Na_2SO_4 , soit au sel double anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$.

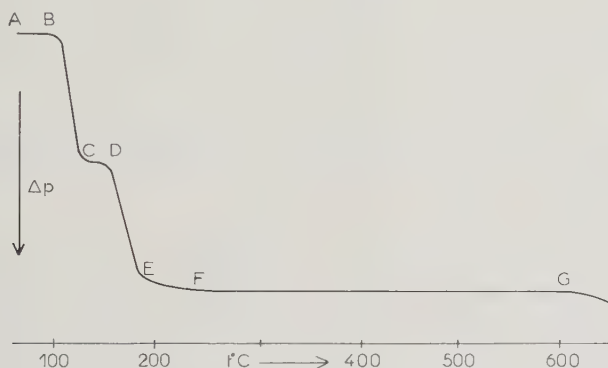


Fig. 17. — Courbe de thermopesée à l'air du sel double $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$.

f. FG : Palier de poids constant jusqu'à 642°C . Au-dessus de cette température, il y a un départ lent mais régulier d'anhydride sulfurique.

2° *Préparation et caractérisation du monohydrate* $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$. — La courbe de thermopesée donnée comme exemple, révèle l'existence d'un monohydrate dont le domaine thermique de stabilité semble réduit. En fait, l'allure de l'accident correspondant dépend beaucoup des conditions expérimentales, comme en témoignent les résultats rassemblés dans le tableau X.

TABLEAU X.

Poids de dihydrate mis en œuvre (g).	Vitesse de chauffe ($^\circ\text{C}/\text{h}$).	Accident CD.		Remarques.
0,300.....	10	1	H_2O	Palier de poids constant Pseudo-palier Inflexion »
0,524.....	10	1	»	
1,063.....	10	0,91	»	
1,265.....	2,5	0,85	»	

Pour une vitesse de chauffe et un diamètre de creuset donnés, l'augmentation de poids de l'échantillon mis en œuvre a pour effet de remplacer le palier de poids constant par un pseudo-palier accusant une légère perte de poids en fonction de la température, puis par un point d'inflexion plus ou moins net pour lequel la teneur en eau de l'échantillon est inférieure à celle qui correspond au monohydrate. Une montée de température lente remédie à cet état de choses à la condition expresse de limiter le poids de sel mis en œuvre. En fait, en régime dynamique, du monohydrate pur n'est obtenu que si le sel initial est disposé en couche mince.

Pour préparer ce composé en quantité appréciable, il y a lieu de chauffer du dihydrate à l'air entre 100 et 110°C jusqu'à poids constant. Les données Debye-Scherrer du tableau XI caractérisent le monohydrate préparé de la sorte et maintenu pendant quelques heures à 110°C, précaution indispensable à l'obtention de diagrammes dans lesquels les intensités relatives des raies sont reproductibles.

TABLEAU XI.

Diagramme Debye-Scherrer de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

<i>d.</i>	<i>I_{r.}</i>	<i>d.</i>	<i>I_{r.}</i>	<i>d.</i>	<i>I_{r.}</i>	<i>d.</i>	<i>I_{r.}</i>
6,15.....	25	3,14.....	5	2,623.....	20	2,192.....	15
4,08.....	10	3,07.....	5	2,606.....	15	2,143.....	5
3,76.....	10	3,00.....	80	2,508.....	10	2,110.....	10
3,31.....	100	2,92.....	30	2,477.....	5	2,089.....	5
3,17.....	5	2,73.....	10	2,265.....	5	2,035.....	5
						2,003.....	5

3° *Décomposition thermique du monohydrate.* — Elle s'opère en deux temps avec changement d'allure vers 175°C (point E) où la composition globale du résidu solide correspond sensiblement à la formule $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,2 \text{H}_2\text{O}$. Cette composition dépend quelque peu des conditions expérimentales. Ainsi, la teneur en eau est respectivement de 0,16 et 0,15 mole d'eau par mole de sel anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ avec des échantillons de départ de 0,524 et 1,063 g et pour une vitesse de chauffe de 10°C/h. Elle est de 0,18 mol pour 1,265 g de sel de départ et une montée de température de 2,5°C/h. Cette variation est toutefois faible si l'on considère l'influence marquée des facteurs « vitesse de chauffe » et « poids de l'échantillon » signalés au paragraphe précédent.

Le changement d'allure de la déshydratation ne correspond pas à l'apparition d'un composé défini de degré d'hydratation inférieur à 1. Lorsque ce phénomène se manifeste, le produit est un mélange, généralement mal cristallisé, dans le diagramme Debye-Scherrer duquel on peut parfois reconnaître quelques raies appartenant au sel double anhydre. Nous retrouverons ce phénomène plus loin.

4° *Sel double anhydre. Transformation cristalline. Stabilité.* — Le palier de poids constant FG de la figure 17, de 275 à 642°C, représente le domaine de stabilité du sel double anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$. L'examen aux rayons X de produits traités à ces températures montre qu'il ne s'agit pas du mélange des deux sulfates simples Na_2SO_4 et MnSO_4 . Un échantillon obtenu vers 250°C est généralement mal cristallisé. Un traitement thermique prolongé, ou une élévation de température, en améliore la cristallinité. Ces essais ont révélé que le sel double anhydre existe sous deux formes cristallines. L'analyse thermique différentielle confirme que la transformation allotropique s'effectue au-dessus de 370°C, et qu'elle apparaît comme irréversible. Nous désignons par $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (I) la variété formée au-dessous de 370°C et par $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (II) celle obtenue à des températures supérieures. Les caractéristiques Debye-Scherrer des deux formes sont données dans les tableaux XII et XIII. Les échantillons se préparent par calcination du dihydrate pendant 24 h à 300°C pour la variété I, pendant 48 h à 400°C pour la variété II. On peut aussi les obtenir par réaction dans l'état solide entre les deux sulfates anhydres Na_2SO_4 et MnSO_4 ; la réaction est plus rapide avec le sel de manganèse qu'avec le sel de cuivre.

TABLEAU XII.

Diagramme Debye-Scherrer de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (I)

$d.$	$I_r.$	$d.$	$I_r.$	$d.$	$I_r.$	$d.$	$I_r.$
5,74...	35	3,15...	95	2,617...	10	2,260...	20
3,94...	15	2,98...	50	2,595...	5	2,228...	15
3,68...	45	2,94...	30	2,578...	30	2,177...	10
3,59...	30	2,87...	60	2,551...	20	2,146...	25
3,44...	35	2,816...	100	2,477...	25	2,089...	15
3,22...	15	2,738...	20	2,379...	10	2,015...	10
						1,978...	10

TABLEAU XIII.

Diagramme Debye-Scherrer de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (II)

$d.$	$I_r.$	$d.$	$I_r.$	$d.$	$I_r.$	$d.$	$I_r.$
4,58...	25	3,21...	25	2,796...	50	2,169...	15
4,38...	20	3,18...	5	2,567...	50	2,096...	10
3,84...	100	3,10...	25	2,534...	45	1,987...	10
3,74...	100	2,92...	20	2,256...	10	1,953...	10
3,53...	10	2,89...	50	2,232...	10	1,915...	10
3,27...	10	2,85...	40	2,204...	10	1,871...	30

Le sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (II) fond à 646°C avec dégagement d'anhydride sulfurique. Cette décomposition s'intensifie par élévation de température. En fait, le solide commence à se décomposer avant fusion, à 642 ou 620°C

lors d'une chauffe à température croissante de 10 ou 2,5°C/h respectivement. Mais on peut admettre que le taux de décomposition reste petit sous la pression atmosphérique aussi longtemps que la fusion est évitée.

Remarque. — Parmi les essais complémentaires effectués pour vérifier l'irréversibilité de la transformation cristalline, mentionnons le suivant : traitement de cristaux de la forme II à 300°C pendant 15 jours, pris seuls, ou en présence de cristaux de la forme I. Dans ces conditions, la forme II s'est toujours maintenue.

B. Thermogravimétrie sous vide.

1° *Essai sous vide poussé.* — La figure 18 schématise une courbe thermopondérale réalisée dans les conditions suivantes :

— mise en œuvre de 271 mg de sel double dihydraté $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pulvérisé.

— sensibilité d'enregistrement de perte de poids :

1 cm pour 8 mg en début de courbe;

1 cm pour 10 mg en fin de courbe;

— vitesse de chauffe : 9,6°C/h.

— vide entretenu : $2 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure.

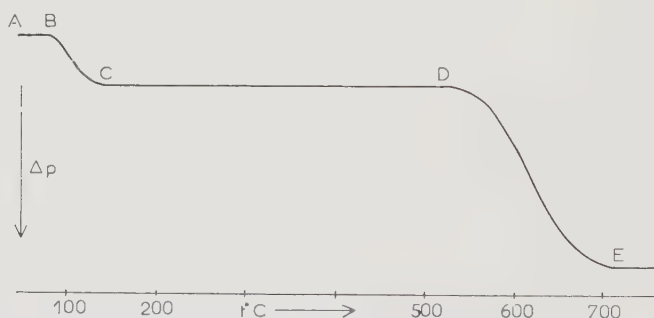


Fig. 18. — Courbe de thermopésée sous vide du sel double $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Elle se décompose comme suit :

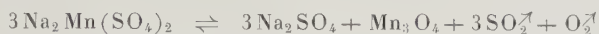
a. AB : Domaine d'existence du dihydrate jusque vers 90°C.

b. BC : Départ homogène de deux moles d'eau par mole de sulfate double anhydre. La réaction débute en B (90°C), va en s'accroissant nettement vers 110°C et se termine en C (135°C).

c. CD : Palier de poids constant correspondant au domaine d'existence du sel double anhydre. Le maintien de ce composé a été vérifié aux rayons X dans tout le domaine en question.

d. DE : Au-dessus de 570°C (point D) le sel libère de l'anhydride sulfurique. Un contrôle de vide nous indique alors une pression de 10^{-1} mm de mercure dans l'enceinte. La réaction est terminée vers 720°C (point E) où le vide est de nouveau de $2 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure.

Le résidu de thermolyse, refroidi lentement sous vide, est d'aspect brun rouge. Son diagramme Debye-Scherrer est celui d'un mélange de sulfate disodique (III) et d'oxyde Mn_3O_4 . La perte de poids de l'échantillon entre le palier CD et le point E (720°C) correspond à la réaction



2° *Essais sous pression réduite.* — Sous vide poussé, le monohydrate $Na_2 Mn (SO_4)_2 \cdot H_2 O$ passe inaperçu. Il en est de même sous une pression réduite de 10^{-2} ou de $5 \cdot 10^{-1}$ mm de mercure : dans les deux cas, le dihydrate mis en œuvre perd son eau d'hydratation vers 90 et 105°C respectivement.

Sous 10^{-2} mm de mercure, la décomposition du sel double anhydre, avec libération d'anhydride sulfurique, ne commence pas avant 610°C, mais la perte de poids enregistrée à 968°C est supérieure de 6 % à celle qui correspond au passage



Le résidu final semble avoir fondu. Son diagramme Debye-Scherrer est de mauvaise qualité. On peut toutefois y reconnaître les raies principales de l'oxyde Mn_3O_4 , mais aucune de celles du sulfate $Na_2 SO_4$ (III).

Sous un vide de $5 \cdot 10^{-1}$ mm de mercure, la décomposition du sel anhydre commence vers 640°C; donc pratiquement comme à l'air. La variation totale de poids est très supérieure à celle qui correspond à la formation du mélange $Mn_3O_4 + 3 Na_2 SO_4$, de plus de 10 % pour un essai arrêté à 980°C. Le produit final a un aspect vitreux; aucune phase cristalline n'y est identifiable aux rayons X.

Précisons que dans ces dernières conditions, la déshydratation du dihydrate avec production de sel anhydre, s'opère avec un ralentissement qui intervient lorsque la composition moyenne de l'échantillon correspond sensiblement à $Na_2 Mn (SO_4)_2 \cdot 0,2 H_2 O$; donc comme lors de la thermolyse à l'air et bien que le monohydrate ne se forme apparemment pas ici. Ce phénomène semble donc correspondre à des conditions cinétiques particulières qui se manifestent pour une teneur en eau à peu près fixe du résidu solide (0,2 mole d'eau par mole de sel double anhydre), alors que le réseau cristallin des phases hydratées initiales [$Na_2 Mn (SO_4)_2 \cdot 2 H_2 O$ ou $Na_2 Mn (SO_4)_2 \cdot H_2 O$] a été détruit. Sous vide poussé, de telles conditions ne sont pas créées. Mais il suffit d'une pression d'air de quelques dixièmes de millimètre de mercure (ici $5 \cdot 10^{-1}$ mm de mercure) dans l'enceinte réactionnelle pour que le phénomène se présente comme sous

la pression atmosphérique. Cela met l'accent sur l'importance de la qualité du vide pour l'extraction des produits gazeux de décomposition du solide étudié.

3° *Conclusions.* — Sous vide, la thermolyse de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se distingue de celle à l'air par le fait que le monohydrate passe inaperçu. Si le vide entretenu est suffisamment poussé, le résidu est un mélange pulvérulent d'oxyde Mn_2O_3 et de sulfate disodique; sinon, on recueille en fin de compte une masse vitreuse de composition variable et de constitution non définie.

La stabilité thermique sous vide du sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ mérite d'être soulignée. Elle est remarquable si l'on se rappelle la fragilité du sel correspondant de cuivre dans des conditions expérimentales analogues.

C. Analyse thermique différentielle.

La figure 19 schématise une courbe obtenue à l'échauffement ($150^\circ\text{C}/\text{h}$) avec 250 mg d'hydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pulvérisé et placé dans un tube fermé. Cinq accidents, tous endothermiques, apparaissent : trois d'entre eux sont situés entre 100 et 250°C .

1° A : Ce pic est de loin le plus important des trois effets composant le premier groupe. Il débute vers 118°C , présente un maximum vers 140°C et se termine vers 172°C .

2° B : Il débute dès que le premier s'achève et présente un maximum vers 195°C .

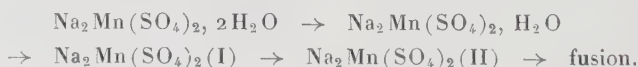
3° C : Il débute avant que le précédent ne soit complètement résorbé et se termine vers 250°C . Des trois premiers pics, il est celui qui correspond à l'effet thermique le plus faible.

4° D : De tous les accidents enregistrés sur cette courbe il est le plus étalé dans l'échelle des températures. Il est maximal vers 410°C alors qu'il débute vers 375°C . Il ne peut correspondre qu'à un phénomène peu énergétique compte tenu de sa faible amplitude.

5° E : Particulièrement net et brusque à 646°C .

Il y a excellente reproductibilité de ces accidents quant à leur position dans l'échelle de température et quant à leurs surfaces respectives.

Par rapport aux résultats de l'étude thermogravimétrique qui précède, la courbe d'analyse thermique différentielle présente au moins un effet thermique de trop puisque quatre réactions seulement, correspondant à la formation des phases définies, ont été décelées au départ du dihydrate en opérant à l'air :



Comme notre montage permet un défournement rapide à toute température, donc un refroidissement assimilable à une trempe, nous avons effectué des séries d'opérations au cours desquelles les produits ont été défournés immédiatement après enregistrement de l'un des différents pics endothermiques. Après refroidissement rapide, nous avons fait leur spectre Debye-Scherrer et contrôlé leur teneur en eau résiduelle.

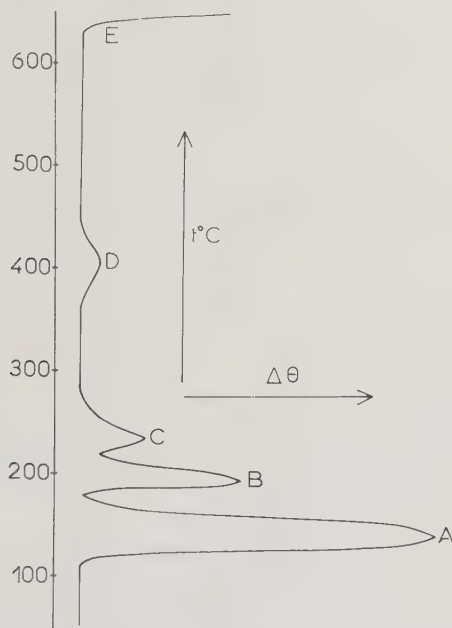


Fig. 19. — Courbe d'analyse thermique différentielle à l'échauffement du sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En ordonnées, la température $t^\circ\text{C}$;

en abscisses la différentielle $\Delta\theta$, qui correspond à un effet endothermique.

Les seuls résultats incontestables obtenus ainsi au départ du dihydrate concernent les pics D et E qui correspondent respectivement à la transformation cristalline et à la fusion du sel double anhydre.

— Fusion : D'après l'analyse thermopondérale, la dissociation thermique du sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, avec départ d'anhydride sulfurique, débute à une température inférieure à celle de fusion. Ce phénomène de dissociation n'est pas décelable sur les courbes d'analyse thermique à cause de la montée de température trop rapide. Les deux processus, fusion et dissociation thermique, semblent d'ailleurs concorder sur les courbes thermopondérales pour une vitesse de chauffe de l'ordre de $150^\circ\text{C}/\text{h}$.

— Transformation cristalline : Elle débute à 375°C. Le phénomène est relativement lent et ne semble être terminé, en régime de chauffe dynamique (150°C/h), qu'au-dessus de 450°C. Des essais effectués en régime isotherme ont montré que cette transformation se produit effectivement dès 370°C, mais qu'une température plus élevée est nécessaire pour qu'elle se produise avec une vitesse convenable.

Les courbes d'analyse thermique différentielle par refroidissement de la forme cristalline II ne manifestent aucun effet thermique, ce qui confirme que la transformation en question apparaît comme irréversible.

Les résultats d'analyses chimique et radiocristallographique concernant des produits défournés à des températures légèrement supérieures à celles des accidents A, B et C de la figure 19 se résument comme suit :

Après A :

— Taux moyen d'hydratation : 0,94 mole d'eau par mole de sel anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$.

— Diagramme Debye-Scherrer : qualité médiocre, raies principales attribuables au monohydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Après B :

— Taux moyen d'hydratation : 0,46 mole d'eau par mole de sel double anhydre.

— Diagramme Debye-Scherrer : celui d'un produit mal cristallisé. Quelques raies pourraient appartenir au sel anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (I).

Après C :

— Produit anhydre.

— Diagramme Debye-Scherrer attribuable à $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (I).

Du fait de la mauvaise cristallinité du produit, ces résultats ne nous semblent pas probants. L'accident A devrait correspondre à la réaction



En effet, une courbe d'analyse thermique, établie en mettant en œuvre du monohydrate dans des conditions opératoires identiques à celle de la figure 19 confirme que c'est bien le cas. Mis à part, les phénomènes qui concernent le sel anhydre, l'enregistrement ne présente plus que deux pics endothermiques qui correspondent aux effets B et C (température et surface respectives); le pic A a disparu. Il ne fait plus de doute, dès lors, que l'explication des deux phénomènes endothermiques B et C doit être recherchée à partir du monohydrate. L'existence d'une seconde variété cristalline de cet hydrate semble exclue si l'on prend en considération l'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques employées. Aucun indice n'a été recueilli en faveur de l'existence d'une phase définie de degré d'hydratation inférieur à 1 H_2O . Une autre hypothèse ne peut

être rejetée *a priori* : fusion du monohydrate restant après déshydratation partielle de l'échantillon, par suite d'accumulation temporaire de vapeur d'eau dans le tube où le produit mis en œuvre est tassé. Bien que l'état pulvérulent de tous les échantillons défournés aux températures où se produisent les phénomènes en discussion soit en défaveur de cette dernière hypothèse, nous avons réalisé quelques expériences d'analyse thermique en disposant le produit sans le tasser dans des tubes ouverts, et nous avons effectué parallèlement des essais de thermogravimétrie. La confrontation des résultats est schématisé par la figure 20. Compte tenu du décalage normal vers les températures plus élevées en analyse thermique, trois phénomènes se correspondent dans les deux séries d'essais :

1° Passage du dihydrate au monohydrate (pic A).

2° Premier stade, assez rapide, de déshydratation du monohydrate jusqu'à une composition globale correspondant en moyenne à $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 0,2 \text{ H}_2\text{O}$ (pic B).

3° Second stade plus lent de déshydratation laissant un résidu de sel anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, (pic C).

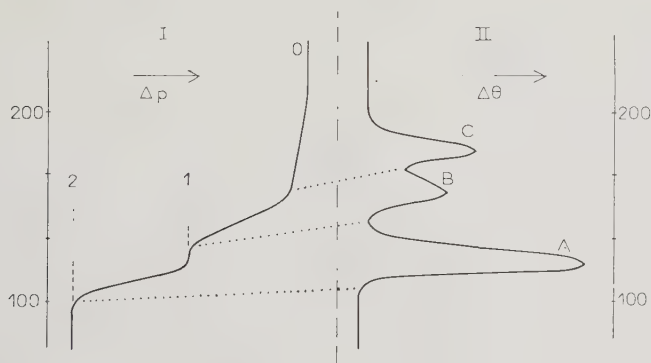


Fig. 20.

I : Thermolyse à l'air de $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ (20°C/h);

II : Analyse thermique différentielle à l'échauffement pour ce même sel (150°C/h).

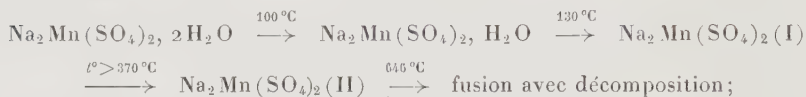
Finalement, cette confrontation nous ramène aux conclusions des études thermogravimétriques. Dans un premier stade marqué par un effet endothermique, la phase cristalline hydratée [ici le sel double $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 1 \text{ H}_2\text{O}$] abandonne de l'eau et laisse un résidu pratiquement amorphe aux rayons X. Pour une teneur résiduelle en eau à peu près fixe de cette masse, la vitesse apparente de déshydratation diminue assez brusquement. Ce changement d'allure est marqué lui aussi par un effet endothermique; c'est celui qui correspond à C et qui demandait à être précisé. La cristallinité irrégulière et peu satisfaisante de nos produits

dans le domaine thermique où ce phénomène se produit n'autorise pas, à notre avis, une discussion plus approfondie. Nous pensons qu'il s'agit d'un phénomène de nature comparable à celui rencontré au dernier stade de la déshydratation du sulfate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

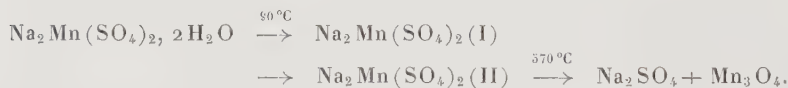
D. Conclusions.

L'étude de la décomposition thermique du dihydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par thermogravimétrie à l'air et sous vide, analyse thermique différentielle et diffractométrie X, a mis en évidence pour la première fois l'existence de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de deux variétés cristallines du sel anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ avec transformation irréversible. Les domaines de stabilité et les conditions de décomposition des différentes phases définies ont été précisées. Nous avons schématiquement, en ce qui concerne les solides :

1° à l'air :



2° sous vide entretenu :



Le monohydrate n'apparaît pas sous vide. A l'air, son domaine d'existence est petit. Il se prépare par calcination du dihydrate à 105°C jusqu'à poids constant. Sa décomposition s'opère en deux temps : perte rapide de 0,8 mole d'eau en moyenne avec production d'un résidu pratiquement amorphe aux rayons X, puis déshydratation lente. Le début de chacune des deux étapes est marqué par un effet endothermique reproductible. Il n'apparaît pas de nouvelle phase cristalline hydratée. Le phénomène semble de nature comparable à celui rencontré au dernier stade de la déshydratation du sel $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en moins net à cause de la cristallinité irrégulière, et le plus souvent mauvaise, des produits de déshydratation.

A l'air, la décomposition du sel anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ avec dégagement d'anhydride sulfurique, est décelable à partir de 620°C . Cette décomposition est négligeable aussi longtemps que la fusion du produit est évitée. Sous vide, la stabilité de ce sel est remarquable par rapport à celle du sel correspondant du cuivre. Sous vide entretenu poussé, il se décompose au-dessus de 570°C seulement, et laisse un résidu pulvérulent d'oxyde Mn_3O_4 et de sulfate disodique. Si le vide n'est pas de qualité

suffisante, la perte de poids est très supérieure à celle correspondant à la réaction



On recueille alors une masse vitreuse de composition variable avec la température et de constitution non définie.

VII. — ÉTUDE TENSIONMÉTRIQUE DU SYSTÈME $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ VAPEUR.

L'objet de cette étude est multiple :

- Détermination des domaines de stabilité des hydrates $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, $2 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ caractérisés au chapitre précédent.
- Recherche d'autres hydrates.
- Détermination des conditions d'obtention des différents hydrates à partir de l'une ou de l'autre des deux variétés cristallines de sel anhydre.

A. Mesures des tensions de vapeur d'eau.

Nous opérons par hydratation isotherme en vase clos à 20°C , dans des conditions expérimentales comparables à celles utilisées pour le sel double correspondant de cuivre. La méthode permet d'apprécier une variation du taux d'hydratation de l'ordre de $1/100^e$ de mole d'eau par mole de sel anhydre mis en œuvre pour un échantillon de 500 mg au départ.

1° *Hydratation de la forme cristalline* $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (I). — Cette variété de sel anhydre est préparée par calcination du dihydrate à 300°C pendant 24 h. Le sel mis en œuvre est pulvérisé. Son hydratation s'opère en deux temps :

1° un domaine de stabilité d'un monohydrate est révélé sous des tensions de vapeur d'eau comprises entre 8,5 et 11,4 mm de mercure;

2° le dihydrate paraît stable sous des tensions dépassant 12 mm et jusqu'à 14,85 mm, tension de vapeur de sa solution saturée à 20°C .

La courbe I de la figure 21 schématise les résultats obtenus. Les remarques qui suivent s'imposent :

a. La durée nécessaire pour qu'un échantillon prenne un degré moyen d'hydratation apparemment fixe après élévation de la tension de vapeur d'eau dans l'enceinte est d'environ 2 jours au début de l'isotherme; elle peut atteindre 5 jours lorsque le nombre c de moles d'eau par mole de sel anhydre approche de 2.

b. L'hydratation a tendance à se localiser à la surface de l'échantillon, avec agglomération des grains de poudre. Le produit doit être secoué pour éviter la formation de blocs dont la partie centrale reste anhydre.

Une élévation de la tension de vapeur d'eau ne doit intervenir qu'une fois que toutes les parties de l'échantillon ont atteint un taux moyen d'hydratation très voisin; sinon, les domaines de stabilité des deux hydrates sont estompés.

c. Malgré les précautions prises, la reproductibilité des résultats de mesures laisse à désirer, surtout pour les taux d'hydratation compris entre 0 et 1. L'amplitude des fluctuations qu'on y relève ne dépend pas du poids de sel mis en œuvre.

La courbe I de la figure 21 schématise une allure moyenne d'hydratation dans le domaine considéré.

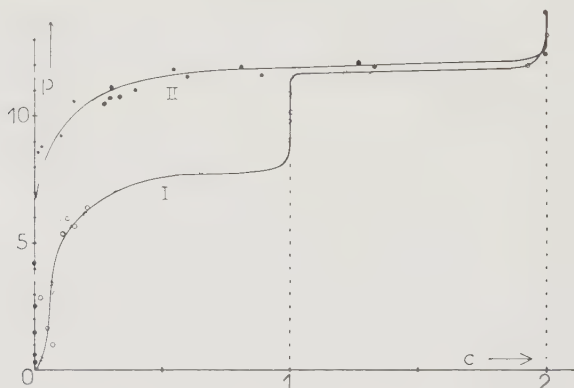


Fig. 21. — Tension d'hydratation p à 20°C en fonction du nombre c de molécules d'eau par mole de sel double anhydre.

I : Résultats pour le sel double $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (I);

II : Résultats pour le sel double $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (II).

Le sel anhydre de la forme I fixe de l'eau en quantité non négligeable sous des tensions de vapeur faibles. Le phénomène s'apprécie par pesée sous une tension de l'ordre de $3/10^{\text{e}}$ de millimètre de mercure. Sous 1 mm, le taux moyen d'hydratation c peut atteindre 0,1. Mais à mesure que la tension est augmentée dans l'enceinte, l'hydratation semble progresser, au moins jusqu'à un taux moyen de 0,5 mole par mole de sel anhydre. Dans ces conditions, on ne saurait conclure à l'existence d'un véritable équilibre entre sel anhydre et monohydrate sous tension fixe à la température de l'étude.

d. Entre monohydrate et dihydrate, l'allure de l'isotherme est plus nette. L'équilibre défini



pourrait être envisagé. Il faudrait pour cela que la déshydratation du dihydrate intervienne à 20°C . Or, l'expérience montre que ce n'est pas

le cas. Le dihydrate se conserve à 20°C, même sous vide en présence d'anhydride phosphorique. Il en est de même avec des échantillons partiellement déshydratés : pour une teneur moyenne en eau allant de 0,8 à 2 moles par mole de sel anhydre, aucune variation de poids n'est décelable à la balance analytique, après 48 h sous vide en présence d'anhydride phosphorique. La déshydratation nécessite donc une élévation de température.

Compte tenu des résultats de l'étude thermogravimétrique, il faut admettre que le passage monohydrate-dihydrate est réversible; mais l'étude tensiométrique montre que des états d'équilibre définis ne sont pas atteints en vase clos à 20°C.

2° *Hydratation de la forme cristalline* $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (II). — Les échantillons de sel anhydre sont préparés par calcination du dihydrate à 400°C, pendant 24 h. Le sel est pulvérisé par broyage. Les résultats sont représentés par la courbe II de la figure 21. Deux différences marquantes apparaissent par rapport à la courbe I relative à la variété I du sel anhydre :

a. Le sel anhydre II est inerte à la vapeur d'eau aussi longtemps que la tension de cette dernière ne dépasse pas 7 mm de mercure. Il semble donc posséder, dans le système étudié, un domaine d'existence relativement étendu alors que le sel anhydre de la forme I fixe de l'eau sous des tensions très faibles.

b. L'isotherme II ne révèle pas la formation d'un monohydrate. Après hydratation progressive jusqu'à un taux de l'ordre de 0,6 mole d'eau par mole de sel anhydre II, du dihydrate semble se former sous une tension de vapeur à peu près fixe qui est légèrement plus élevée, pour un taux moyen d'hydratation donné, que celle qui caractérise le passage du monohydrate au dihydrate de l'isotherme I. Nous verrons plus loin que les deux variétés cristallines de sel anhydre donnent le même dihydrate.

Les précautions expérimentales signalées à propos de l'isotherme I se sont imposées ici aussi. Les tensions se stabilisent encore plus lentement avec la variété II du sel anhydre qu'avec la variété I : 4 à 5 jours au début de l'isotherme et jusqu'à une semaine lorsque c devient proche de 2.

B. Étude des produits d'hydratation aux rayons X.

Les échantillons sont amenés à un taux d'hydratation donné dans les conditions expérimentales correspondant à celles d'établissement des isothermes de la figure 21, puis examinés au diffractomètre avec le rayonnement $\text{FeK}_{\alpha_1} = 1,9359 \text{ \AA}$.

1° *Produits d'hydratation du sel* $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{I})$ (tableau XIV). — Les diffractogrammes des produits de degré d'hydratation moyen inférieur à $1 \text{ H}_2\text{O}$ sont de trop mauvaise qualité pour être pris en considération. Ceux des produits de degré d'hydratation supérieure à $1 \text{ H}_2\text{O}$ sont de qualité médiocre lorsque les échantillons sont préparés en 4 ou 5 jours, durée pourtant suffisante d'après l'étude isotherme qui précède pour que le système solide-vapeur d'eau n'évolue apparemment plus. Ils permettent toutefois de reconnaître le plus souvent la présence de monohydrate, de dihydrate ou de ces deux hydrates simultanément suivant la valeur du degré d'hydratation moyen.

TABLEAU XIV.

1. Degré d'hydratation moyen $c = 1,6 \text{ H}_2\text{O}$. Produit préparé en 3 jours.

θ .	Attribution.	θ .	Attribution.
14,9.....	Monohydrate	20,1.....	Dihydrate
16,15.....	?	20,65.....	»
17,1.....	Monohydrate	20,9.....	?
17,6.....	?	21,55.....	Dihydrate
18,15.....	Dihydrate	24,25.....	»
19,05.....	?	25,75.....	»

2. Degré d'hydratation $c = 2 \text{ H}_2\text{O}$. Produit préparé en 4 jours.

θ .	Attribution.	θ .	Attribution.
15,15.....	Dihydrate	19,45.....	?
16,15.....	?	20,1.....	Dihydrate
16,4.....	Dihydrate	20,65.....	»
16,8.....	»	21,10.....	»
17,15.....	»	22,08.....	»
18,1.....	»	24,15.....	»
18,35.....	?	25,45.....	»

Une singularité s'est manifestée pour tous les échantillons de degré moyen d'hydratation égal ou supérieur à 1,5. Leurs diffractogrammes renferment une série de pics qui n'appartiennent ni au sel anhydre, ni au monohydrate, ni au dihydrate. L'intensité relative de trois de ces pics (pour lesquels $\theta = 16,15$, $19,45$ et $20,9$) est comparable à celle des pics principaux attribuables au monohydrate ou au dihydrate, lorsque l'un ou l'autre de ces sels est la phase cristalline dominante. Les résultats du tableau XIV illustrent ce phénomène.

Ces pics étrangers disparaissent progressivement des diffractogrammes après vieillissement des échantillons, les moins intenses assez vite, les

trois plus intenses lentement. Ainsi avec un échantillon maintenu pendant 5 mois sous 12,7 mm de mercure de vapeur d'eau, un pic étranger subsiste ($\theta = 19,15$) peu intense il est vrai. Tous les autres appartiennent au dihydrate. Au cours de ce vieillissement, la qualité des diagrammes Debye-Scherrer s'améliore progressivement. Au bout d'un temps suffisant, la cristallinité du dihydrate formé par action de vapeur d'eau sur le sel anhydre est comparable, en qualité, à celle d'échantillon de ce sel préparé par voie aqueuse. Tout se passe comme si, dans un premier temps, le sel anhydre fixait de l'eau avec destruction de son réseau cristallin; puis, une fois cette proportion définie d'eau fixée, le réseau cristallin de la phase hydratée paraît se mettre en place à la faveur d'un lent phénomène de diffusion. Le système de pics étrangers dont il vient d'être question pourrait correspondre à une phase nouvelle supplémentaire, intermédiaire entre mono- et dihydrate, qui ne serait pas stable dans nos conditions expérimentales. Mais nous n'avons recueilli aucun autre indice en faveur de son existence. Signalons que si l'on procède à l'hydratation par la vapeur d'eau d'un monohydrate bien cristallisé, tel qu'il est obtenu par traitement à l'air à 100°C du dihydrate, les pics étrangers n'apparaissent pas; les seules phases cristallines détectées sont alors le monohydrate de départ et le dihydrate final, avec une cristallinité généralement meilleure que lors des opérations qui utilisent le sel anhydre comme matière première.

2° *Produits d'hydratation du sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (II) (tableau XV).* — Les résultats du tableau XV montrent que l'hydratation de cette variété de sel anhydre donne le même dihydrate que celle de la forme (I). Comme avec cette dernière, les échantillons de degré d'hydratation inférieur à 1 semblent pratiquement amorphes aux rayons X. Un vieillissement des échantillons est indispensable pour que la cristallinité des produits de degré d'hydratation plus élevé devienne satisfaisante. Le même système de pics de diffraction étrangers se manifeste transitoirement pour des taux d'hydratation supérieur à 1,5 mole d'eau par mole de sel anhydre $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$.

Une singularité supplémentaire doit être mentionnée. Quelques pics de diffraction du monohydrate s'observent avec des échantillons de composition moyenne intermédiaire entre mono et dihydrate, alors que l'isotherme II de la figure 21 ne donne aucune indication sur la formation de ce composé. Comme dans l'intervalle de composition considérée la tension est supérieure à celle qui caractérise le domaine d'existence du monohydrate tel qu'il ressort de l'isotherme I, il est normal que le système évolue vers le dihydrate. S'il se forme néanmoins transitoirement du monohydrate, l'isotherme II ne peut correspondre à des états d'équilibre définis, ce qui confirme l'observation déjà formulée plus haut.

TABLEAU XV.

1. Degré d'hydratation moyen $c = 1,5 \text{ H}_2\text{O}$. Produit préparé en 60 jours.

θ.	Attribution.	θ.	Attribution.
15,15.....	Dihydrate	19.....	?
16,15.....	?	19,25.....	Monohydrate
16,35.....	Dihydrate	20,85.....	?
17,1.....	Monohydrate	22,08.....	Dihydrate
18,1.....	Dihydrate	24,3.....	»

2. Degré d'hydratation $c = 2 \text{ H}_2\text{O}$. Produit préparé en 8 jours.

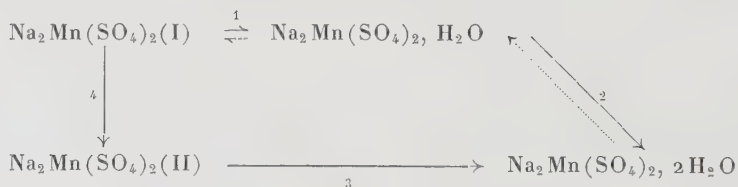
θ.	Attribution.	θ.	Attribution.
14,9.....	Monohydrate	19,45.....	?
16,15.....	?	20,1.....	Dihydrate
17,1.....	Dihydrate	20,85.....	?
17,6.....	?	25,7.....	Dihydrate
19.....	?		

3. Degré d'hydratation $c = 2 \text{ H}_2\text{O}$. Produit examiné après 3 mois de vieillissement.

θ.	Attribution.	θ.	Attribution.
8,60.....	Dihydrate		
15,15.....	»	20,15.....	Dihydrate
16,15.....	?	20,65.....	»
16,45.....	Dihydrate	20,9.....	?
16,85.....	»	21,10.....	Dihydrate
17,15.....	»	21,55.....	»
18,1.....	»	22,08.....	»
18,85.....	»	24,3.....	»
19,45.....	?	25,75.....	»

4. Degré d'hydratation $c = 2 \text{ H}_2\text{O}$; après 8 mois de vieillissement, toutes les raies de diffraction sont attribuables au sel double dihydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$, avec une cristallinité comparable à celle d'échantillons préparés par voie aqueuse.

En définitive, les réactions possibles se schématisent comme suit :



seules les réactions 1 et 2 sont réversibles, la déshydratation s'obtenant par élévation de température. Par déshydratation, le dihydrate ne nous a jamais fourni la variété II du sel anhydre. A ce point de vue la situation est comparable à celle trouvée pour le sel correspondant de cuivre. Rappelons que pour ce dernier nous n'avons pas rencontré de monohydrate; ce qui peut s'expliquer par le fait que les molécules d'eau du dihydrate sont toutes du même type. L'existence d'un monohydrate dans le cas du manganèse donne à penser que le dihydrate, dont la structure cristalline n'est pas connue, mais qui n'est pas isotype du sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ devrait renfermer des molécules d'eau de deux types différents au moins.

C. Conclusion.

Par action de vapeur d'eau, les deux formes cristallines du sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ donnent le même dihydrate.

Les isothermes d'hydratation précisent les tensions sous lesquelles la forme I donne successivement le monohydrate, isolable par cette méthode, puis le dihydrate; la forme II passant, en apparence, directement au dihydrate. L'examen aux rayons X des produits d'hydratation, révèle qu'ils sont mal cristallisés; en début d'hydratation ils semblent même amorphes. Les résultats de mesure des tensions accusent une certaine dispersion pour un taux d'hydratation donné. La cristallinité du produit final n'est satisfaisante qu'après un vieillissement prolongé.

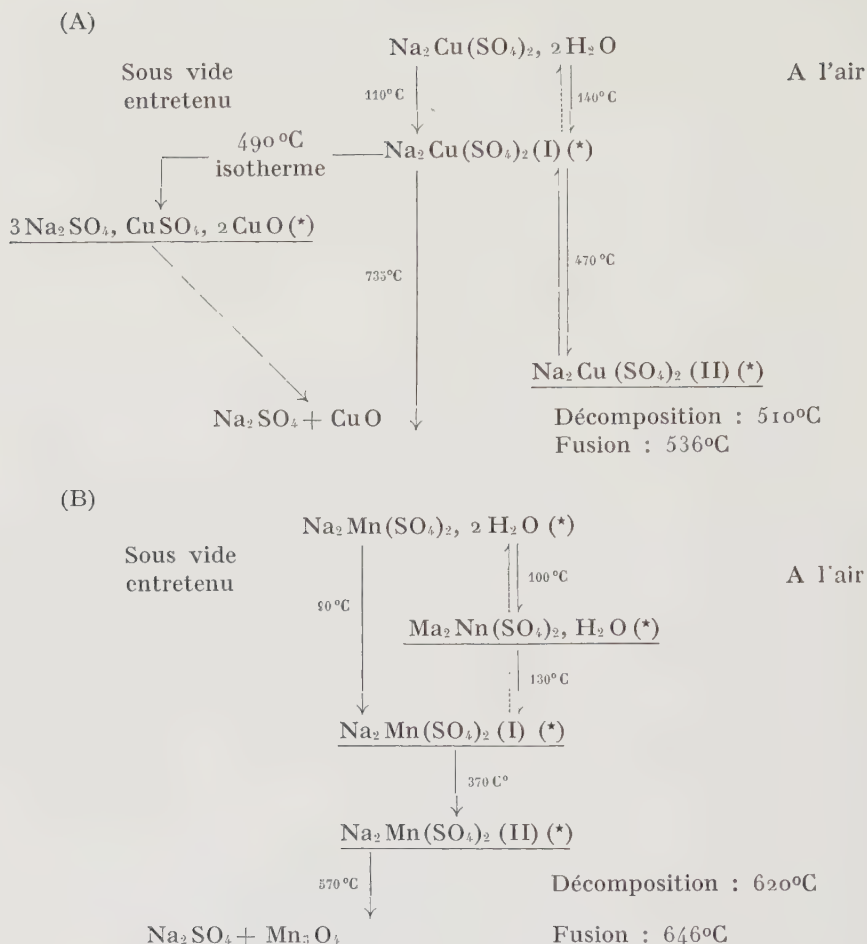
L'apparition momentanée d'un système de raies Debye-Scherrer étranger aux hydrates définis isolés, par ailleurs l'intervention transitoire du monohydrate à partir du sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (II) alors que l'isotherme correspondant n'en indique pas la formation, le fait que la déshydratation des hydrates est impossible à 20°C , amènent à conclure que des états d'équilibre définis n'ont pas été atteints, à cette température en vase clos, par les systèmes « solide-vapeur d'eau », bien que des tensions reproductibles paraissent correspondre à des degrés d'hydratation définis.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

L'ensemble des résultats obtenus par mise en œuvre conjointe de la thermogravimétrie, de l'analyse thermique et de la diffractométrie X est schématisé par les tableaux XVI A et XVI B.

A. Par perte franche de 2 molécules d'eau à une température relativement élevée, le sel $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donne une espèce cristalline anhydre bien définie. Le comportement thermique de cette dernière à l'air se distingue profondément de celui sous vide entretenu.

TABLEAU XVI.



Remarque :

- 1° Les formules soulignées correspondent à des produits nouveaux.
- 2° (*) : Phase dont le diagramme Debye-Scherrer est donné pour la première fois.

1° A l'air, le sel double anhydre existe sous deux variétés cristallines avec transformation réversible à 470°C. La forme II est stable au-dessus de cette température et jusqu'à 536°C où intervient la fusion. Une trempe énergétique permet de l'obtenir exempte de la forme I à la température

du laboratoire où elle se maintient. Le retour à la forme I, stable au-dessous de 470°C , s'opère par recuit.

Une légère perte de poids est décelable si l'on prolonge le chauffage du solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (II) au-dessus de 510°C . Au cours d'une opération habituelle de thermogravimétrie ou de fusion, cette perte est négligeable; mais la décomposition s'accélère une fois le sel fondu.

2° Sous vide entretenu, le solide $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ (I) se décompose avec perte de poids à la température où il se forme à partir du dihydrate et laisse comme résidu, au-dessus de 735°C , un mélange pulvérulent d'oxyde de cuivre CuO et de sulfate disodique; il n'y a pas fusion dans ces conditions. Cette décomposition est modérée et progressive jusque vers 460°C et elle s'accélère au-dessus. Un essai isotherme à 490°C permet d'isoler le composé défini vert $3\text{Na}_2\text{SO}_4$, CuSO_4 , 2CuO , intermédiaire entre le sel double $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ et le mélange final $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. L'expérience n'a pas permis d'établir de corrélation indiscutable entre le changement de vitesse de la décomposition du sel double anhydre vers 460 - 480°C , la formation du composé vert intermédiaire qui n'a pas été décelé à température plus basse, et la transformation cristalline de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ qui se produit dans la zone de température où la réaction s'accélère.

Le diagramme binaire CuSO_4 - Na_2SO_4 (équilibre liquide-solide) a été rectifié. En effet, la transformation cristalline réversible entre les deux variétés de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ y intervient. D'autre part, la fusion du composé $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ est congruente alors qu'on admettait jusqu'à présent une décomposition dans l'état solide en sulfate CuSO_4 et solution solide (Na_2SO_4 III + CuSO_4).

La tensiométrie dans le système $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ - H_2O vapeur montre que les deux variétés cristallines du sel anhydre donnent le même hydrate. Aucun autre hydrate n'est mis en évidence à 20°C .

La réaction



est réversible. En vase clos, des états d'équilibre définis ne sont pas atteints. D'une part, l'hydratation du sel anhydre progresse avec une extrême lenteur, et le produit d'hydratation est mal cristallisé. D'autre part, l'hydrate possède une inertie thermique assez remarquable. A notre avis, ces faits s'expliquent au moins en partie, en considérant la structure cristalline de l'hydrate.

B. La thermolyse de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous vide débute vers 90°C et donne le sel double anhydre qui se décompose lui-même sans fusion au-dessus de 570°C en laissant un résidu d'oxyde Mn_3O_4 et de sulfate disodique.

A l'air, la formation intermédiaire de l'hydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est plus ou moins nette suivant les conditions expérimentales. Le sel double anhydre se décompose au-dessus de 640°C . Cette décomposition s'accélère après fusion à 648°C .

L'existence de deux variétés cristallines du sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ est démontrée avec transformation irréversible au-dessus de 370°C . Le passage de la forme cristalline II à la forme I, stable à la température ordinaire, n'est possible que par l'intermédiaire du dihydrate.

L'hydrate $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se prépare à l'état pur et bien cristallisé par traitement prolongé du dihydrate entre 100 et 105°C . Sa dissociation thermique s'opère au-dessus de 130°C en deux temps, avec changement d'allure vers 175°C où la composition globale du résidu correspond à $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,20 \text{H}_2\text{O}$.

Ce phénomène est comparable à celui révélé avec plus de netteté lors des vérifications préliminaires sur les sulfates simples. La dissociation thermique de l'hydrate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fournit en effet un exemple remarquable par la succession, sans interférence réciproque, des stades suivants :

a. Maintien d'une phase cristalline unique, celle du monohydrate mis en œuvre pour des teneurs en eau décroissantes, jusqu'à $0,45$ mole de H_2O par mole de MnSO_4 .

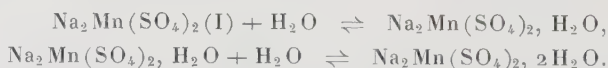
b. Écroulement du réseau du monohydrate et modification subite de la vitesse de déshydratation.

c. Organisation progressive, avec une vitesse variable d'un essai à l'autre, du réseau du sulfate anhydre à partir d'une masse amorphe aux rayons X.

Une étude cinétique à différentes températures révèle une vitesse élevée pour l'hydratation de la phase cristalline $\text{MnSO}_4 \cdot 0,5$ à $1 \text{H}_2\text{O}$. L'aspect cinétique de l'hydratation du sulfate anhydre et de la masse amorphe de teneur en eau inférieure à $0,45$ mole d'eau par mole de MnSO_4 est complexe, avec une vitesse apparente d'hydratation qui est relativement petite.

Il résulte de plus de cette étude que l'hydrate $\text{MnSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ signalé antérieurement, n'est pas une espèce définie.

Par hydratation en présence de vapeur d'eau, les deux variétés cristallines du sel $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ donnent le même dihydrate. Avec la variété I qui commence à s'hydrater sous des tensions inférieures à 1 mm , les deux réactions suivantes, qui sont réversibles, se succèdent :



A 20°C , le domaine d'existence du monohydrate s'étend de $8,5$ à $11,4 \text{ mm}$ de mercure dans les conditions expérimentales utilisées.

Le monohydrate ne peut être obtenu à partir de la variété cristalline II qui reste insensible à l'hydratation jusqu'à des tensions atteignant 7 mm à 20°C. Notons que la déshydratation de ce dihydrate fournit toujours la variété cristalline $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ (I).

Comme dans le système $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ vapeur, l'hydratation progresse avec lenteur et les produits d'hydratation ne se présentent avec une cristallinité satisfaisante qu'après vieillissement. Tout donne à craindre que dans le système $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ vap. aussi, des états d'équilibre définis ne soient atteints qu'avec difficulté en vase clos.

BIBLIOGRAPHIE.

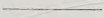
- [1] CAVEN et JOHNSTON, *J. Chem. Soc.*, t. 130, 1927, p. 2358.
- [2] CAVEN et JOHNSTON, *J. Chem. Soc.*, t. 131, 1928, p. 2506.
- [3] PALACHE et WARREN, *Amer. J. Sc.*, t. 26, 1908, p. 345.
- [4] RAMA RAO, *Acta Cryst.*, t. 14, 1961, p. 738.
- [5] COCCO, *Periodico mineral*, Rome, t. 21, 1952, p. 103.
- [6] MAURIN, *Ann. Chim.*, t. 6, 1961, p. 1221.
- [7] CHARLOT, *Analyse quantitative minérale*, Masson et C^{ie}, Paris, 1961, p. 716.
- [8] BENRATH et BENRATH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 179, 1929, p. 369.
- [9] BERRY, *X Ray Powder Data File*, A. S. T. M. 11-90.
- [10] PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et C^{ie}, Paris, t. 3, 1957, p. 302.
- [11] BORCHARDT et DANIELS, *J. Phys. Chem.*, t. 61, 1957, p. 917.
- [12] PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, Masson et C^{ie}, Paris, t. 16, 1960, p. 877.
- [13] DELMON, *Thèses*, Louvain, 1959; Grenoble, 1965.
- [14] HUTTIG et LEWINTER, *Z. Angew. Chem.*, t. 41, 1928, p. 1034.
- [15] LAFONT, *Thèse*, Montpellier, 1957.
- [16] BELLANCA et CARAPEZZA, *Periodico di Mineralogia*, t. 20, 1951, p. 2.
- [17] BOL'SHAKOV, FEDOROV et IL'INA, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, t. 8, 1963, p. 1350.

(Manuscrit reçu le 19 avril 1966.)

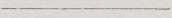
DEUXIÈME THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ



Structure cristalline
et stabilité thermique des Schoënites



Vu et approuvé :

Montpellier, le 20 juin 1966.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

B. CHARLES

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 22 juin 1966.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE MONTPELLIER,

M. RICHARD.



PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS

172568-67

Dépôt légal, Imprimeur, 1967, n° 1777

Imprimé en France

